

309.026

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
KÖZLEMÉNYEI

1963

8 SZÁM

1963

BUDAPEST

Magyar Tudományos Akadémia Közp. Kémia Kut.Int.
Budapest, II., Pusztaszeri ut 57-59.
T.sz.: 2230 - P.sz.: 300 + 19 - O.sz.: 96

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

8. SZÁM

1963

B u d a p e s t

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

A kiadásért felelős: Dr. Schay Géza akadémikus, intézeti igazgató
Szerkesztő: Dr. Radics Lajos
64.2230 - Fővárosi Nyomdaipari Vállalat, 16. telep - Budapest

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖZPONTI KÉMIAI KUTATÓ INTÉZETÉNEK
K Ö Z L E M É N Y E I

1963

8. szám

T A R T A L O M J E G Y Z É K

	Oldal
1. Ötvös László, Dutka Ferenc és Tüdös Ferencné: Szerves molekulák finomszerkezetének vizsgálata jelzett modellvegyületekkel, I. N-metil szubsztituált toluidinum vegyületek szerkezetének vizsgálata	1
2. Dutka Ferenc, Tüdös Ferencné és Ötvös László: Vizsgálatok rádió-aktiv ecetsav-anhidriddel, IV. Diacil-aminok kicserélődési reakciójának tanulmányozása	11
3. Noszkó László, Szammer János és Egyed János: Furfurál savas közegben történő oxidatív dekarbonileződésének vizsgálata radioszánnal	17
4. Ötvös László, Noszkó László és Szammer János: Karbonsavas sók pirolizise útján történő ketonképződés mechanizmusának vizsgálata, II. Pinakolin képződésének mechanizmusa	21
5. Ötvös László, Noszkó László és Szammer János: Karbonsavas sók pirolizise útján történő ketonképződés mechanizmusának vizsgálata III. Alifás karbonsavsók pirolizisének tanulmányozása	25
6. Egyed János és Meisel Tiborné: Új szintézismódszerek 14 C-vel jelzett aminosavak előállítására, I. DL-alanin-1-14 C szintézise	29
7. Egyed János és Meisel Tiborné: Új szintézismódszerek 14 C-vel jelzett aminosavak előállítására, II. DL-valin-1-14 C és DL- β -fifetil-alanin-1-14 C előállítása	35
8. Putirszkaja Galina: Vizben oldható stabilis szabad gyök p,p'-diszulfó- α,α -difetil - β pikril-hidrazil szintézise	39
9. Putirszkaja Galina és Matus Imréné: Viz radiolizisekor keletkező szabad gyökök mennyiségének meghatározása stabilis szabad gyök segítségével	49

II.

	Oldal
10. Lengyel Tamás: Ternér kationrendszer ioncserés egyensúlyá- nak vizsgálata különböző alkohol - viz ele- gyekben	63
11. Palágyi Tivadar: Ezüstoxidok és ezüst ionokat tartalmazó ol- dat között végbemenő folyamatok	71
12. Vásvári Gábor: Müanyagba ágyazott furt lyukas szcintillátor vizsgálata pontszerű sugárforrással és rádió- aktiv folyadékkal	83

...ooo000ooo...

SZERVES MOLEKULÁK FINOMSZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA JELZETT MODELLVEGYÜLETEKKEL. I.

N-metil szubsztituált toluidinium vegyületek szerkezetének vizsgálata

Ötvös László, Dutka Ferenc, Tüdős Ferencné

Összefoglalás

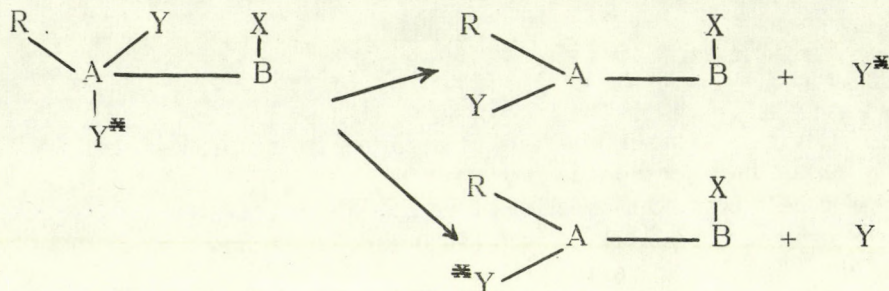
N- ^{14}C -metil-N-metil toluidinokat radioinaktív metiljoddal, ill. az N,N-dimetil-toluidinokat radioaktív metiljoddal kvaternereztek. A sókból készített bázisokat elbontottuk és meghatároztuk a kiszakadó részben a radioaktív és inaktív metilcsoportok arányát. Ez egyrészt a gyűrűn lévő csoport helyzetétől, másrészt az orto-szubsztituált vegyületnél a radioaktív csoport bevitelének sorrendjétől függött. Következtetést vontunk le a tercier bázisok nitrogénatomja kötetlen elektronpárjának irányitottságára és az orto-szubsztituens szerepére, a szén-nitrogén ~~kötés~~ rotációjában. Általános sémát adtunk meg hasonló típusú modellvegyületek finomszerkezetének vizsgálatára.

Izotopos módszerek szerveskémiail alkalmazásának legjelentősebb területe reakciómechanizmusok kutatása és szerves molekulák szerkezetének vizsgálata. Utóbbi csoportba sorolhatók azok az Intézetünkben folyó kutatások, melyek a trimetil szulfoxonium vegyületek [1,2] és az izocianát dimerek [3,4] szerkezetének felderítésére irányultak. Ezek a vizsgálatok az említett vegyületek klasszikus strukturáját határozták meg. Az izotopos módszerek lehetővé teszik szerves molekulák finomszerkezetének tanulmányozását is.

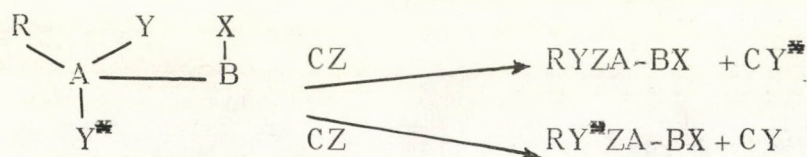
A trimetil szulfoxonium vegyületek szerkezetének vizsgálatánál azt a módszert követtük, hogy az egyik metilcsoportot jelzett formában vittük be a molekulába s lebontási reakcióval következtettünk a csoportok kémiai egyenértékűségére. A kiszakadó radioaktív és inaktív metilcsoportok aránya egyértelműen megadta, hogy adott vegyület esetében az egyik metilcsoport kénhez vagy oxigénhez kapcsolódik-e.

Általánosan a módszer minden olyan esetben használható, mikor a beépített radioaktív csoport két különböző atomhoz vagy csoporthoz kapcsolódhat és a beépített új csoport kötéserősségében a két centrumon lényeges különbség van. Alapfeltétel, hogy a kötésenergiák különbsége az A- ^{12}C és A- ^{14}C közötti kötésenergia-különbséget / ^{14}C alkalmazása esetén/ meghaladja.

Más típust képviselnek azok a modellek, melyekben kémiaailag azonos csoportok csak azonos atomhoz kapcsolódhatnak. Ebben az esetben a csoportok helyzetében csak sztereokémiai különbség lehet. Ha lehetőség van egyik csoport radioaktív formában való szelektív beépítésére, akkor ennek helyzetét alkalmas lebontási módszerrel meghatározni. A lebontás sémája $RYY^{\#}-BX$ típusu vegyületnél /ahol az $Y^{\#}$ a jelzett csoport/ általánosan



illetőleg



Az első eset a termikus bontásra, a második külső reagenssel történő lehasításra vonatkozik. Az $Y^{\#}/Y$, ill. a $CY^{\#}/CY$ arány, melyet akár a kiszakadó rész, akár a maradék molekularész aktivitásának meghatározásával mérünk, feleletet ad:

1. A szelektíve beépített Y vagy $Y^{\#}$ csoport határozott térirányból kötődött-e meg az «A» centrumon. /Az X csoport térirányító hatására a molekula felépítésében./
2. Az Y, ill. $Y^{\#}$ X-hez viszonyított helyzetére, ill. ezen konformáció stabilitására. /A-B kötés mentén fellépő rotációgátlás mértékére./
3. A lebontás sztereospecifitására. /Az X csoport térirányító hatására a lebontásban./

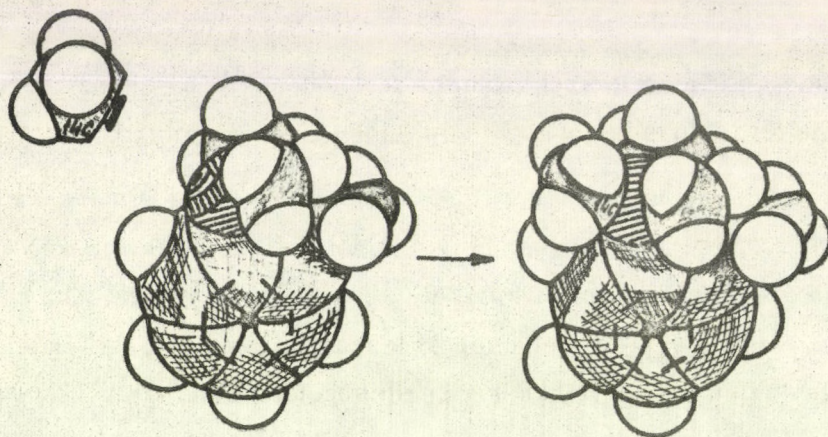
A módszert először az aromás gyűrűn szubsztituált anilinium vegyületek közül a toluidinium vegyületek finomszerkezetének vizsgálatára használtuk. A nitrogénen helyet foglaló csoportok helyzetét ebben az esetben a gyűrűn lévő metilcsoportokhoz viszonyítjuk. A para-szubsztituált vegyületnél a nitrogén szubsztituensei a metilcsoportokhoz viszonyítva egyenlő térhelyzetűek, akár az N,N-dimetil, akár az N,N,N-trimetil vegyületet tekintjük. Az orto-szubsztituált származékoknál akkor lesz különbség az egyes metilcsoportok helyzetében, ha az orto CH_3 -csoport a szén-nitrogén kötés rotációját gátolja. Orto-szubsztituált tercier aromás aminok rotációja egyes esetekben - irodalmi adatok szerint - gátolt

[5,6], aminek mértékét az orto-szubsztituens térkitöltése, ill. az egész kötésrendszer rugalmasságát befolyásoló induktív és konjugációs tényezők szabják meg.

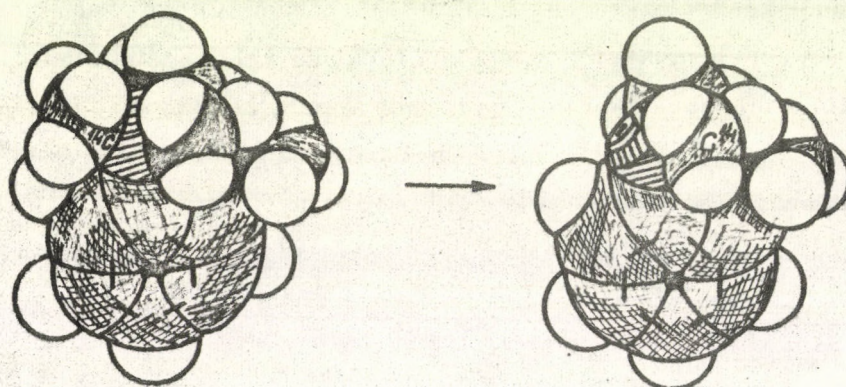
A trimetil-o-toluidinium vegyületekben az orto-szubsztituensnek a gátolt rotáció révén kifejtett hatását a nitrogénen helyet foglaló három metilcsoportra szelektíven vizsgálhatjuk, ha ezen metilcsoportok egyikét ^{14}C izotoppal jelezzük. Ha a vegyület olyan reakciónak vetjük alá, mely metilcsoport leszakadásával jár, az N-metil csoportok egyenértékűsége esetén a végterméknek a kezdeti moláris aktivitás kétharmad részét kell tartalmaznia. Ha a három N-metil csoport nem egyenértékű, amit az orto-szubsztituens jelenléte okoz, az előbb említett lebontási körülmények között, a keletkezett termék aktivitása a kétharmadtól eltérő érték. Ez másszóval azt jelenti, hogy egyik, vagy másik csoportnak kitüntetett térhelyzete van.

Feltételezésünk szerint, ha az orto-szubsztituens irányító hatást fejt ki tercier bázisok kvaternerezésében, másrészt gátolja a rotációt a keletkezett kvaterner sóban, a lebontási reakciókban kiszakadó aktív és inaktív arány a készítmény mód függvénye lesz, vagyis attól fog függni, hogy N- ^{14}C -metil-N-metil vegyületet inaktív metilező szerrel, vagy N,N-dimetil származékot radioaktív metilező ágenssel metileztük. A kiszakadó aktív rész aránya azonos kísérleti körülmények között számszerűen a két esetben fordított értelemben változik. Ennek ellenőrzését a következő módon végeztük el:

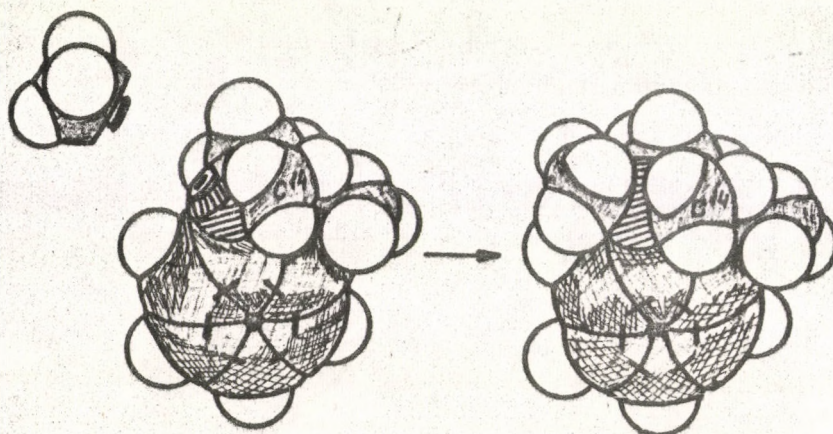
Dimetil-o-toluidint metilcsoportján ^{14}C -vel jelzett metil-jodiddal kvaternereztünk és feltételeztük, hogy a metilcsoport az orto-szubsztituenssel ellentétes térirányból kötődik meg a nitrogénatomon /1. ábra/. A keletkezett termék aktivitását meghatároztuk, majd a megfelelő aniont tartalmazó vegyületet elbontottuk /2. ábra/. Ebben az esetben az látszott valószínűnek, hogy az orto-szubsztituenshez közelebb fekvő inaktív csoportok szakadnak ki nagyobb arányban, a H.C. Brown [7] által definiált belső nyomás következtében. A nyert tercier bázist ezután radioinaktív metil-jodiddal visszakvaternereztük /3. ábra/. Most az inaktív metilcsoport épül be az orto metilcsoporttal ellentétes térirányból. Ezen vegyület bontásakor most már a ^{14}C tartalmu metilcsoportnak nagyobb arányban kell lehasadnia, mint az előbbi kísérletben az említett oknál fogva.



1. ábra
Dimetil-o-toluidin metilezése ^{14}C -metil-csoporttal



2. ábra
N- ^{14}C -metil-N,N-dimetil-o-toluidinlumból hőbontása



3. ábra
N- ^{14}C -metil-N-metil-o-toluidin metilezése metilcsoporttal

Mivel a kvaterner ammonium-bázisok hőbontása hajtható végre legkíméletesebb körülmények között, először ezen származékkal folytattunk kísérleteket. A nyert aktivitási értékeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Vegyület	A k t i v i t á s imp/mg/perc		Maradék aktivitás %-ban
	kezdeti	végtermék	
N,N-dimetil-N- ¹⁴ C-			Sz.: 66,6
-metil-anilinium hidroxid	40.640	27.160	T.: 66,8
N,N-dimetil-N- ¹⁴ C-			Sz.: 66,6
-metil-p-toluidinium hidroxid	35.600	23.900	T.: 66,7
N,N-dimetil-N- ¹⁴ C-			Sz.: 66,6
-metil-o-toluidinium hidroxid	39.510	30.320	T.: 76,7

Az első oszlopban a kiindulási vegyületek, a másodikban a végtermék aktivitása van feltüntetve, a harmadik oszlop a végtermékeknek a kiindulási anyagokra vonatkoztatott százalékos aktivitását adja meg. Látható, hogy feltételezésünknek megfelelően a para-szubsztituált terméknél, ugyanígy az N-¹⁴C-metil-N,N-dimetil-anilinium bázisnál az aktivitásnak pontosan kétharmad része marad a molekulában. Az o-toluidin vegyületben a visszamaradó **aktivitás** lényeges mértékben meghaladja a kiindulási anyag moláris aktivitásának kétharmad részét.

2. táblázat

Vegyület	A k t i v i t á s		Visszakvaternerezés %-ban
	ioncsere után	bontás után	
N,N,N-trimetil-o-			Sz.: 100
-toluidinium hidroxid	300	39.500	T.: 100

A 2. táblázatban egy kontrollkísérlet adatai vannak feltüntetve, mely arra vonatkozott, hogy a bomlás teljes mértékű-e. Ellenkező esetben ugyanis hamis eredményekhez

juthatnánk. Láthatjuk, hogy az inaktív trimetil-o-tolil-ammonium-hidroxid, melyet a jodidból ioncserélő gyantán állítottunk elő, elbontva és ugyanolyan aktivitású metil-jodiddal kvaternerezve, mint amellyel az N-¹⁴C-metil-N,N-dimetil-ammonium-jodidot készítettünk, teljesen azonos aktivitású vegyületet eredményez, vagyis a bomlás az első esetben kvantitatívnak mondható. /2.táblázat./

A bázisok bontását abszolút benzolban végeztük, annak forráspontján, 4 órás reakcióidővel. Toluolban végezve a kisérletet, a végtermék kevesebb aktivitást tartalmazott, mint benzolos bontás esetén /72 %-ot/, ami összefüggésben van azzal a várakozással, hogy az orto hatás a hőmérsékletemelkedéssel csökken.

A leírt módon készített N-¹⁴C-metil-N-metil-o-toluidinből radioinaktív metil-jodiddal N-¹⁴C-metil-N,N-dimetil-toluidinium-jodidot állítottunk elő. A kvaterner sóból nyert metil-o-toluidinium-hidroxid bontásának eredményét a 3. táblázat mutatja be.

3. táblázat

Vegyület	A k t i v i t á s imp/mg/perc		
	I. Visszakvat. után	II. Visszakvat. után	Alapanyag %-ában
N,N-dimetil-N- ¹⁴ C-metil- -o-toluidinium hidroxid	30.320	17.340	Sz.: 43,3 T.: 44,1

Itt a kiszakadt aktív és inaktív csoportok aránya pontosan olyan mértékben tér el lefelé a kétharmad értéktől, mint az első esetben felfelé. A két bontás eredményének összehasonlítása az eredeti feltevést igazolja. Ez nemcsak azt mutatja meg, hogy a szén-nitrogén kötés rotációja az említett molekulában jelentős mértékben gátolt, hanem következtetni enged a nitrogén szubsztituenseinek az orto metilcsoporthoz viszonyított térhelyzetére, a molekula finomszerkezetére is. Eredményeinkből összefoglalóan az alábbi következtetések vonhatók le:

1. A nitrogénatom kötetlen elektronpárja legalábbis a kvaternerezés pillanatában irányított és az aromás gyűrű síkjában a szubsztituenssel ellentétes térirányban helyezkedik el. Tercier bázisokra vonatkozólag a nitrogénatom kötetlen elektronpárjának térbeli orientációját merev gyűrűben rögzített nitrogénatom esetén Prelog [8], félmerev rendszerekben Fodor és munkatársai [9], továbbá Kocka [10] bizonyították kémiai mód-

szerekkel. Vizsgálataink első esetben igazolták a nitrogénatom kötetlen elektronpárjának irányítotttságát nyíltláncu aminoknál.

2. Az o-szubsztituens jelentősen gátolja a szén-nitrogén kötés rotációját. A rotációgátlás a hőmérséklet függvénye.

3. Az o-szubsztituens nemcsak a rotációgátlásban játszik szerepet, hanem hőbontáskor a térben hozzá közelebb fekvő nitrogénen helyetfoglaló alkil-szubsztituens mozgékonyosságát is megnöveli. Így mind a kvaternerezésben, mind a bontáskor irányító szerepet játszik.

Kisérleti rész

1. N,N-dimetil-1- ^{14}C -metil-anilinium-jodid

1,93 g /0,016 mol/ dimefil-anilin 2 ml abs. etanolos oldatához 2,28 g /0,016/ ^{14}C -metil-jodidotadtunk és jól lezárt lombikban szobahőmérsékleten állni hagytuk. 1 óra múlva megindult a kristályosodás. 24 órai állás után a kristályokat leszűrtük, abs. éterrel mostuk és megszárítottuk.

Termelés: 2,36 g /56 %/. Op.: 220° /abs. alkoholból való átkristályosítás után/. Aktivitás: 40.640 imp/mg/perc.

2. N,N-dimetil-N- ^{14}C -metil-p-toluidinium-jodid

1,5 g /0,011 mol/ N,N-dimetil-p-toluidin 4 ml abs. alkoholos oldatához 1,57 g /0,011 mol/ ^{14}C -metil-jodidotadtunk és zárt edényben szobahőmérsékleten állni hagytuk. Kb. 20 perc múlva kristályosodás indult meg. A kristályos terméket másnap leszűrtük, abs. éterrel kimostuk és megszárítottuk.

Termelés: 2,5 g /87 %/. Op.: 222° /abs. alkoholból való átkristályosítás után/. Aktivitás: 35.600 imp/mg/perc.

3. N,N-dimetil-N- ^{14}C -metil-o-toluidinium-jodid előállítása N,N-dimetil-o-toluidinből

14,9 g /0,11 mol/ N,N-dimetil-o-toluidin 15 ml abs. etanolos oldatához 15,7 g /0,11 mol/ ^{14}C -metil-jodidotadtunk és jól lezárt edényben 10 napot szobahőmérsékleten állni hagytuk. A kristályos terméket leszűrtük, abs. éterrel kimostuk és megszárítottuk.

Termelés: 20,6 g /67 %/. Op.: 212° /abs. alkoholból való átkristályosítás után/. Aktivitás: 39.510 imp/mg/perc.

4. N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-o-toluidinium-hidroxid

2,9 g N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-o-toluidinium-jodidot 120 ml p.a. metanolban szobahőmérsékleten feloldottunk. Az oldatot 3,5 cm átmérőjű, 15 cm hosszú, hidroxilos állapotú Dowex-2 gyantaoszlopra vittük fel és az ioncserét 120 csepp/perc sebességgel hajtottuk végre. A kvaterner bázis megjelenését a szedőben, ill. a reakció végét alkoholos ezüst-nitrát-oldattal ellenőriztük. A metanolos oldatot 40^o-os vízfürdőn vákuumban bepároltuk. A maradék, alig sárgás olaj. Utóbbi kis részéhez metil-jodid hozzáadására heves reakció indult meg és kristályos kvaterner jodid keletkezett, amelynek aktivitása azonos volt a kiindulási anyaggal. Az ioncsere folyamán bomlás nem következett be, a termék kvantitativ kvaterner bázis volt.

5. N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-o-toluidinium-hidroxid bontása

A 4. szerint nyert bázist 50 ml száraz benzolban 4 órán át visszafolyással melegeztettük, majd a benzolt vákuumban ledesztilláltuk. A maradék olajat /N-metil-N-¹⁴C-metil-o-toluidin/ pikrát formában azonosítottuk. Op.: 116^o.

Az N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-anilinium-jodid és az N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-p-toluidinium-jodid elbontása és a reakciótermék azonosítása 5. szerint történt.

N-metil-N-¹⁴C-metilanilin-pikrát Op.: 163^o

N-metil-N-¹⁴C-metil-p-toluidin-pikrát Op.: 130^o.

6. N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-o-toluidinium-jodid előállítása N-metil-N-¹⁴C-metil-o-toluidinból

A kvaterner bázis bontásakor /5. kísérlet/ képződött N-metil-N-¹⁴C-metil-o-toluidint 2 ml abs. etanolban feloldottuk és 0,6 ml /1,35 g/ metil-jodiddal, jól lezárt edényben 8 napon át szobahőmérsékleten tartottuk. A képződött kristályos anyagot leszűrtük, abs. éterrel mostuk és szárítottuk.

Op.: 212^o. Aktivitás: 30.320 imp/mg/perc.

Az N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-anilinium-jodid és az N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-p-toluidinium-jodid előállítását N-metil-N-¹⁴C-metil-anilinból, ill. N-metil-N-¹⁴C-metil-toluidinból 1., ill. 2. szerint végeztük.

N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-anilinium-jodid aktivitása 27.160 imp/mg/perc.

N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-p-toluidinium-jodid aktivitása 23.900 imp/mg/perc.

7. N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-o-toluidinium-jodid második bontása

A 6. kísérletben nyert N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-o-toluidinium-jodidot 60 ml p.a. metanolban feloldottuk és a bontást 4. és 5. szerint megismételtük. A nyert N-metil-N-¹⁴C-metil-o-toluidint radioinaktív metil-jodiddal N,N-dimetil-N-¹⁴C-metil-o-toluidinium-jodiddá alakítottuk /6. kísérlet/.

Op.: 212^o. Aktivitás: 17.340 imp/mg/perc.

8. Ellenőrző kísérlet a kvaterner bázis teljes bomlásának igazolására

N,N,N-trimetil-o-toluidinium-jodidot 4.-5. szerint kvaterner bázissá alakítottunk, ill. száraz benzolban elbontottunk. A bontás után nyert N,N-dimetil-o-toluidint ^{14}C -metil-jodiddal 3. szerint N,N-dimetil-N- ^{14}C -metil-o-toluidinium-jodiddá alakítottuk és a leírt módon tisztítottuk.

Op.: 212° . Aktivitás: 39.500 imp/mg/perc.

Summary

N- ^{14}C -methyl-N-methyl toluidines were treated with radio inactive methyl iodide, or N,N-dimethyl toluidines with radioactive methyl iodide. quaternary bases prepared from Quaternary salts were degraded. The ratio of radioactive and radio inactive methyl groups participating in the reaction was determined. This depended on the position of the substituent on the benzene ring, and in the case of the ortho substituted compound on the order of introduction of the radioactive group. Conclusions could be drawn concerning the orientation of the unshared electron pair of the nitrogen atom of the tertiary base and the effect of ortho substituents on the rotation around the C-N bond. A general scheme has been described for the investigation of the fine structure of other similar model compounds.

Irodalom

1. Bánfi D., Fodor G., Ötvös L.: Chem. and Ind. 1959, 1162
2. Kiss S., Ötvös L., Fodor G.: Vegyészkonferencia, Debrecen 1961.
3. Ötvös L., Márton J., Meisel T.-né: KKKI Közl. 4, 113 /1960/
4. Ötvös L., Márton J., Meisel T.-né: Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry. Copenhagen 1960.
5. Mills W.H., Elliott K.A.C.: J.Chem.Soc. 1928, 1291
Mills W.H., Kelham R.M.: J.Chem.Soc. 1937, 274
Mills W.H., Dazeley G.H.: J.Chem.Soc. 1939, 460
6. Adams R.A. et al.: XXII. J.Am.Chem.Soc. 83, 2559 /1961/
7. Brown H.C.: J.Am.Chem.Soc. 72, 2934 /1950/
8. Prelog V.: Helv.Chim.Acta 27, 1127 /1944/
9. Fodor G., Koczka K., Lestyán J.: Magy.Kém.Folyóirat 59, 242 /1953/
Fodor G.: M.Tud.Akad.Kémiai Tud.Oszt.Közl. 3, 311 /1953/
Fodor G., Tóth J., Vincze I.: Helv.Chim.Acta 37, 907 /1954/
10. Koczka K.: Előadás a "Természetes szerves vegyületek" c. konferencián. Budapest, 1959.
Koczka K., Bernát G.: Előadás a Vegyészkonferencián. Debrecen 1961.

Érkezett 1963. március 27.

KKKI Közl. 8. sz. 1963.

2230-é

VIZSGÁLATOK RADIOAKTIV ECETSAV-ANHIDRIDDEL IV.

Diacil-aminok kicserélődési reakciójának tanulmányozása

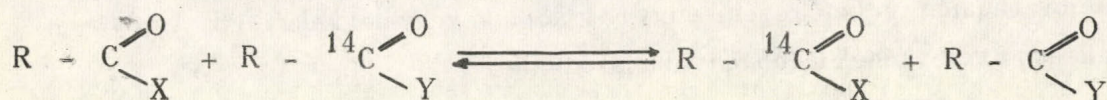
Dutka Ferenc, Tüdös Ferencné, Ötvös László

Összefoglalás

Szubsztituált diacetil-amidok és dialkil-acet-amidok acilgyökök kicserélődési reakcióját vizsgáltuk radioaktív ecetsav-anhidriddel. Megállapítottuk, hogy az N-alkil-diacetilaminoknál jelentős mértékű kicserélődés játszódik le. Az N-aril diacetil-aminok és a dialkil-acet-amidok esetében azonos kísérleti körülmények között nem következik be csere. Ezek alapján következtetést vontunk le a reakció mechanizmusára vonatkozóan.

Az izotopkicserélődési reakciók jelzett vegyületek előállításában egyszerűségüknél fogva fontos szerepet töltenek be. Különösen érvényes ez a jelzett vegyületek szintézisében központi helyet elfoglaló karbonsavszármazékokra. Előző közleményünkben [1] acetál-acetátok, különböző rendű alkoholok ecetsavas észterei, primer aminok N-acetil vegyületei acilcsoport kicserélődési reakciót vizsgáltuk ecetsav-anhidriddel piridin és $ZnCl_2$ jelenlétében. Megállapítottuk, hogy piridinben az acilezett tercier hidroxilcsoportot tartalmazó tercier butil-acetát kivételével acilcsoport csere sem az észterek, sem a savamidok esetében nem következik be. Ha erőlyesebb acil-kation termelő ágensként $ZnCl_2$ -ot használunk, ilyen csere az adott kísérleti körülmények között jelentős mértékben lejátszódik.

A reakciótypus általánosan a következő módon adható meg:



Mivel a kicserélődés sebessége szoros összefüggésbe hozható a C-X, ill. C-Y kötés heterolízisével, várható, hogy legnagyobb arányban a sav-haloidok és a sav-anhidridek, ill. diacilaminok acilcsoportja cserélődik ki. Utóbbi vegyületek acilezésre preparatív is használhatók [2,3,4], így vizsgálatuk ebből a szempontból sem érdektelen. Valószínűnek látszott, hogy az R gyökkel szubsztituált diacil-aminoknál a készség az acilcsoport átadására a szubsztituens jellegétől függően jelentős mértékben változik. Ez a kicserélődés mechanizmusára is felvilágosítást ad.

Vizsgált vegyületeinknél a kicserélődés a nitrogénen helyetfoglaló szubsztituenseket tekintve az alábbi sorrendben változik:

i-propil > 2-metil-propil > n-butil > n-propil > etil > H > aril

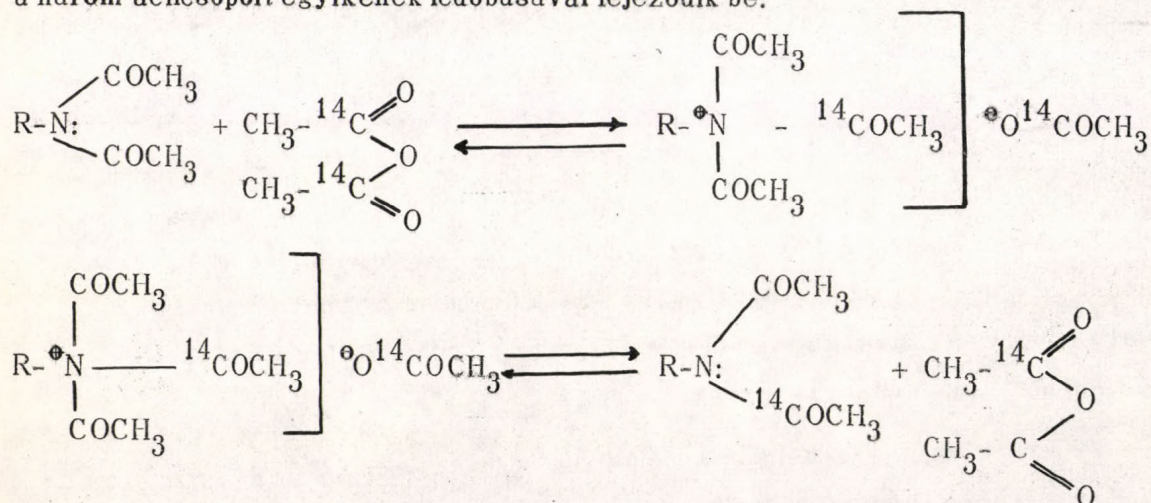
Kísérleteinkben piridint használtunk oldószer- és katalizátorként. Vizsgálati eredményeinket az 1. táblázatban foglaltuk össze. Az aktivitásméréseket gázfázisban végeztük.

1. táblázat

Szubsztituált diacétamidok kicserélődési reakciója ecetsav-¹⁴C-anhidriddel piridinben

$R-\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{Y} \end{array}$	μ c/mM
Diacetil-metil-amin	21,05
Diacetil-etil-amin	10,75
Diacetil-n-propil-amin	11,18
Diacetil-i-propil-amin	22,62
Diacetil-n-butyl-amin	14,81
Diacetil-i-butyl-amin	19,63
Diacetil-naftil-amin	0,25
Diacetil-fenil-amin	0,30

A fenti sorozat megfelel a nitrogénatom nukleofilítási mértékének, ami kétfajta mechanizmusra enged következtetni. Az első szerint a diacilamin nitrogénatomjának köztelen elektronpárja egy radioaktív acilcsoportot köt meg /S_N1 vagy S_N2 típusu szubsztitúciós reakcióval analóg reakció révén/ s így N-triacilium vegyület keletkezik. A folyamat a három acilcsoport egyikének ledobásával fejeződik be:



/A tuloldalon lévő sematikus ábrázolásban a radioaktív acetilkation ecetsav-anhidridből való keletkezésének módját nem vettük figyelembe./

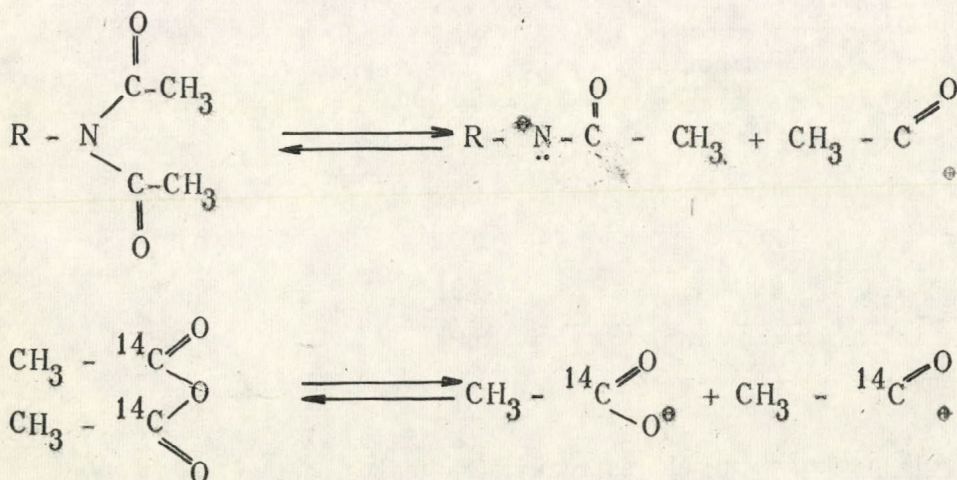
Ha a reakció a fenti mechanizmus szerint megy vébe, azaz a diacil-aminok amugyis igen lecsökkent nukleofilitású nitrogénatomjának támadásával indul meg a folyamat, akkor ez a hatás a lényegesen erősebben nukleofil nitrogénatomot tartalmazó acetil szekunder aminok esetén nagyobb mértékben érvényesül. Ennek ellenőrzésére N,N-dialkyl acetamidok acetilcsoportjának kicserélődését vizsgáltuk ecetsav-anhidriddel. A kísérleti eredményeket a 2. táblázat tartalmazza.

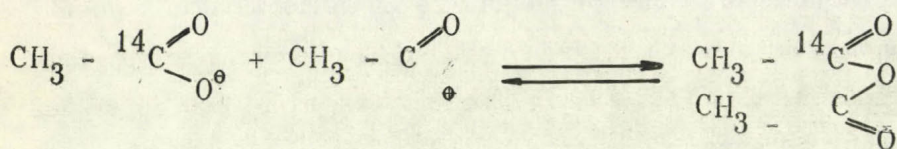
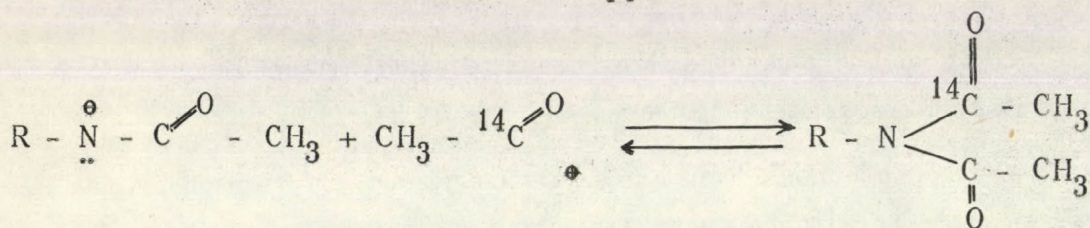
2. táblázat

N,N-dialkyl acetamidok kicserélődési reakciója ecetsav-¹⁴C-anhidriddel piridínben

Vegyület	μ c/mM
Diethyl-acetamid	0,12
Di-n-propyl-acetamid	0,15
Di-n-butyl-acetamid	0,16
Di-ciklohexyl-acetamid	0,18

Látható, hogy a kicserélődés ebben az esetben elhanyagolható, így a diacetil-aminok esetében sem tételezhetjük fel, hogy a nitrogénatom kötetlen elektronpárjának támadása indítja meg a folyamatot. A szubsztituensek említett hatását ezek alapján csak az alábbi mechanizmussal magyarázhatjuk:





Az N-acil és acetát anion közötti acilcsoport felvétel sebességét az R szubsztituens határozza meg.

A kicserélődés piridin nélkül is lejátszódik, sebessége azonos kísérleti körülmények között azonban lényegesen kisebb.

Kísérleteink ezek alapján módot adnak tercier bázisok acilezési reakciókban mutatkozó katalitikus hatásának vizsgálatára, továbbá különböző savanhidridek acilezőképességének tanulmányozására.

Kísérleti rész

N-alkil-diacetil-aminok előállítása

0,1 mól izocianát és 0,2 mól frissen desztillált ecetsav-anhidrid elegyét lezárt csőben 180-220°-os fürdőn 10 órán keresztül melegítettük, majd az ecetsav-anhidrid feleslegét ledesztilláltuk. A reakcióterméket többszöri desztilláció útján tisztítottuk. Az újonnan előállított termékek forrpointja és analízisadatai a következők:

Termék	Forrpont	Analízis /N %/	
		számított	talált
Diacetil-i-propil-amin	196-8	9,78	10,02
Diacetil-n-propil-amin	200-4	9,78	10,05
Diacetil-i-butil-amin	208-12	8,91	8,82
Diacetil-n-butil-amin	221-22	8,91	8,78

N-alkil-diacetil-aminok kicserélődési reakciói radioaktív ecetsav-anhidriddel

0,08 mól N-alkil-diacetil-amin és 0,32 mól radioaktív ecetsav-anhidridet abs. piridines közegben reagáltattunk, melynek összterfogata 100 ml volt. Forró vízfürdőn visszafolyós hűtővel ellátott lombikban melegítettük 420 percen keresztül, majd az oldószert és az

ecetsav-anhidridet vákuumban ledesztilláltuk. Az ecetsav-anhidrid nyomait, 2 x 15 ml abs. xilol hozzáadása után kiszorításos desztillációval távolítottuk el, végül a reakcióterméket többszöri desztillációval tisztítottuk. A termékek tisztaságát forráspontjuk alapján ellenőriztük. Az aktivitás értékeit a 2.sz. táblázat tartalmazza.

N,N-dialkil-acet-amidok kicserélődési reakciói aktív ecetsav-anhidriddel

0,08 mól N,N-dialkil-acet-amidot és 0,32 mól aktív ecetsav-anhidridet abs. piridines közegben reagáltattunk, amelynek össztérfogata 100 ml volt. A kicserélődési reakciót, a termékek tisztítását és azonosítását az N-alkil-diacetil-amidokkal analóg módon végeztük. Az aktivitásértékek a 2.sz. táblázatban találhatók.

N,N-difenil-acet-amid és N,N-diciklohexil-acetamid kicserélődésének vizsgálata

0,008 mól N,N-dialkil-acetamidot és 0,032 mól radioaktív ecetsav-anhidridet abs. piridines közegben reagáltattunk, amelynek össztérfogata 10 ml volt. A kicserélődési reakciót, a termékek tisztítását és azonosítását az acet-amiddal analóg [1] módon végeztük. Az aktivitásértékek a 2.sz. táblázatban találhatók.

N,N-diacetil-i-butil-amin és N,N-diciklohexil-acet-amid piridin nélkül végzett kicserélődési reakciói

0,008 mól N,N-diacetil-i-butil-amint, ill. N,N-diacetil-ciklohexil-amint 0,032 mól radioaktív ecetsav-anhidriddel reagáltattunk. A kicserélődési reakciót, a termékek tisztítását és azonosítását az acet-amiddal analóg módon végeztük. [1]

Az aktivitásértékek a következők:

N,N-diacetil-i-butil-amin	14,81 μ /mM
N,N-diciklohexil-acet-amid	0,18 μ /mM

Köszönetet mondunk Hegede Béla technikusnak az aktivitásmeghatározásokért és Baraczka Balázsné laboránsnak a technikai segítségért.

Zusammenfassung

Wir untersuchten die Austauschreaktion der Acyl-Radikale von Diacetylamiden und Dialkylacetamiden mit radioaktivem Essigsäureanhydrid. Wir haben festgestellt, dass sich bei den N-alkyl-Diacetylamiden ein Austausch von bedeutendem Mass abspielt. Unter ähnlichen Versuchsumständen erfolgt im Falle von N-aryl-Diacetylamiden und Dialkylacetamiden kein Austausch. Auf Grund dieser Beobachtungen zogen wir Schlüsse bezüglich des Reaktionsmechanismus.

Irodalom

1. Ötvös L., Dutka F., Tüdős F.-né: KKKI Közlemények 3, 99 /1959/.
2. Brunner K.: Chem.Ber. 47, 2676 /1914/.
3. Brunner K.: Monatsh. 36, 517 /1915/.
4. Brunner K.: Seeger W., Dittrich S.: Monatsh. 45, 69 /1924/.

Érkezett 1963. március 27.

KKKI Közl. 8. sz. 1963.

FURFURÁL SAVAS KÖZEGBEN TÖRTÉNŐ OXIDATIV DEKARBOXILEZŐDÉSÉNEK VIZSGÁLATA RADIOSZÉNNEEL

Noszkó László, Szammer János, Egyed János

Összefoglalás

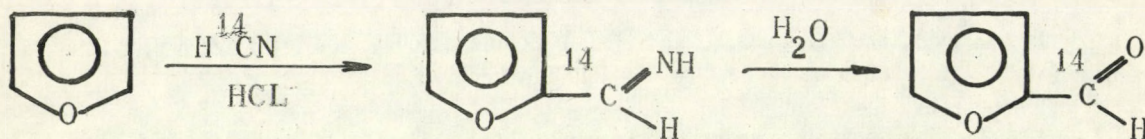
Furánból és H^{14}CN -ből furfurál-/formil- ^{14}C -t állítottunk elő, melyet nátrium-kloráttal fumársavvá, hidrogén-peroxiddal meleinsav és fumársav keverékévé, vizes brómmal pedig mukobrómsavvá oxidáltunk. A végtermékül kapott savak inaktívnak adódtak. Ebből azt a következtetést vontuk le, hogy a furfurál savas közegben végzett oxidatív dekarboxileződésénél az oxidáló ágensztől függetlenül a furfurál formilcsoportja maradék nélkül távozik a molekulából és nem épül be az oxidáció főtermékébe.

A furfurál oxidációjával a folyamat ipari fontosságára való tekintettel számos szerző foglalkozott. Az oxidáció megfelelő oxidálószer hatására furánkarbonsavat [1], furánt [2], vagy négyszénatomos karbonsavat [3, 4, 5] eredményez. Az utóbbi kettőt összefoglaló néven oxidatív dekarboxilezésnek nevezzük.

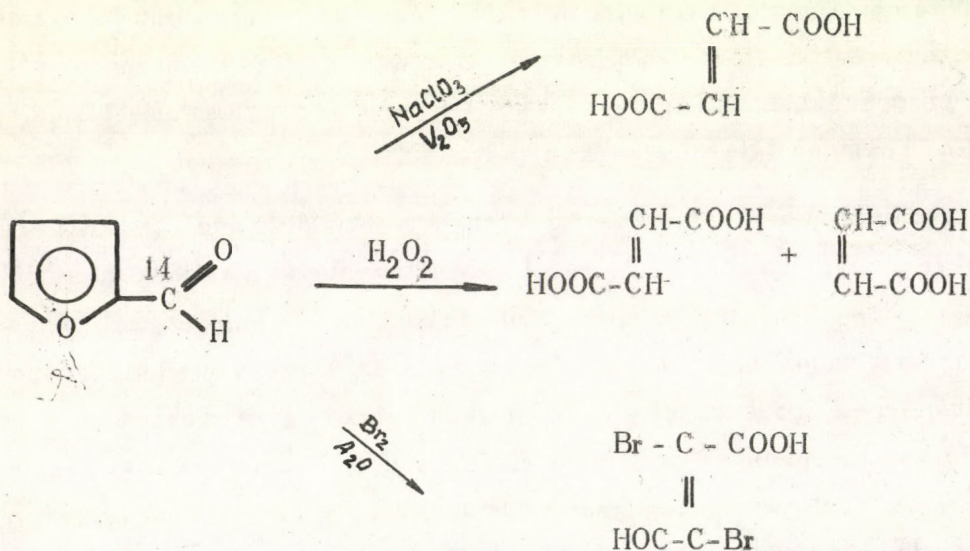
Az irodalom az oxidációs reakciók lefutására az oxidáló ágensek karakterétől függően különböző mechanizmusokat tételez fel. Savas közegben az oxidáció megindulását a gyűrűn képzelik el. A gyűrű oxidációja azonban csak bevezető lépés, melyet közvetlenül követ a molekula többi részének, elsősorban természetesen a formilcsoportnak az oxidációja. Lugos körülmények esetén a legtöbb szerző egyetért abban, hogy az oxidáció furánkarbonsav sóján keresztül fut le. Ezeket a feltételezéseket valószínűsítik a kísérleti eredmények is. Míg savas közegben végzett oxidációnál minden esetben a furángyűrű felnyílásával négyszénatomos dikarbonsav származékok keletkeznek, addig a lugos közegben végzett oxidáció a legtöbb esetben furánkarbonsavat, vagy furánt eredményez. Kivételként meg kell említeni Obata [6] vizsgálatát, aki lugos permanganáttal meleinsavat nyert.

A radioaktív nyomjelző metodika által nyújtott lehetőségre támaszkodva első lépésben annak eldöntésére törekedtünk, hogy megállapítsuk, savas közegben végzett oxidatív dekarboxileződési reakcióban felszabaduló szén-dioxid milyen mértékben származik a furfurál gyűrűjéből, ill. formilcsoportjából különböző oxidáló ágensek felhasználása esetén.

Vizsgálataink céljaira formilcsoporton jelzett furfurált állítottunk elő. A szintézist Reichstein inaktív furfurálra leírt eljárása [7] alapján hajtottuk végre. ^{14}C -vel jelzett hidrogén-cianidot abs. éterben furánnal reagáltattunk száraz sósavgáz bevezetése mellett. Az



imid hidrolízise után a furfurál-/formil- ^{14}C -t vízgőzdesztillációval izoláltuk. Az így nyert radioaktív furfurált nátrium-kloráttal [3] fumársavvá, hidrogén-peroxiddal [4] maleinsav és fumársav keverékévé, vízes brómmal [5] pedig dibrom- β -formil-akrilsavvá, mukobrómsavvá oxidáltuk. A brómos oxidációt a végtermék érdekes molekulaszervezete miatt végeztük el, ugyanis a mukobrómsavban éppenugy, mint a kiindulási furfurálban megtalálható a formilcsoport.



A végtermékek aktivitása, úgy a klorátos oxidációból származó fumársavé, mint a H_2O_2 -s oxidációból származó fumar-, illetve maleinsavé, valamint a mukobrómsavé, egyaránt kisebb, mint a kiindulási furfurál aktivitásának 1 %-a. Az aktivitásértékeket, melyeket belső töltésű csőben mértünk, a táblázatban mutatjuk be.

Vegyület	Oxidálószer	Aktivitás m $\mu\text{C}/\text{mM}$
Furfurál-2,4-dinitrofenilhidrazon		2450
Fumársav	NaClO_3	18
Fumársav	H_2O_2	16
Maleinsav	H_2O_2	21
Mukobrómsav	vízes Br_2	14

Vizsgálatainkból nyert eredmények egyértelműen bizonyítják, hogy a furfurál savas közegben végzett oxidatív lebontásánál a formilcsoport szénatomja nem épül be az oxidációs reakciók végtermékeiként nyert négyszénatomos karbonsavakba. Ez lehetővé teszi ezen reakciók mechanizmusának további megismerését.

Kísérleti rész

Furfurál-/formil- ^{14}C / 0,1 g K^{14}CN (23 mc/g) és 12,9 g inaktív KCN vizes oldatából a szokásos módon HCN -t fejlesztünk, majd a nyers hidrogén-cianidot kalcium-kloriddal szárítjuk és többszörös desztillációval tisztítjuk. Az így nyert vízmentes hidrogén-cianidhoz /kb. 7 cm^3 / -15°C -on 4 g furán oldatát adjuk, 40 cm^3 abs. éterben, majd az elegyet ugyanezen a hőmérsékleten száraz sósavgázzal feltöltjük. Az elegyet pár órán át jeges fürdőben, majd egy napig szobahőmérsékleten hagyjuk állni. A kivált mézgaszerű anyagot, melyről az étert dekantáltuk, kevés abs. éterrel átkeverjük és az étert ismét dekantáljuk. A maradékot hűtés közben vízben oldjuk és szódaoldattal pH-4-re állítjuk be. Az így kapott oldatból a furfurált vízgőzdesztillációval nyerjük ki. A desztillációt addig kell folytatni, míg a desztillátum anilín-acetáttal piros színeződést mutat. A desztillátumot 300 cm^3 éterrel 5 részletben jól átrázzuk, az éteres extraktumot 30 cm^3 1 %-os NaOH -dal mossuk, majd Na_2SO_4 felett szárítjuk. Az éter desztillációja után 2,14 g nyers furfurool marad vissza, melyet inaktív furfurollal 10 g-ra hígítunk. A terméket 2,4-dinitro-fenil-hidrazonja alakjában azonosítjuk. Furfurál-2,4-dinitro-fenil-hidrazon: Op. 202-204 $^\circ$, aktivitás 2450 m μc /mM, N számított: 20,28 %, N talált 20,46 %.

Furfurál-/formil- ^{14}C /oxidációja nátrium-kloráttal

2,25 g nátrium-klorát /0,021 mol/ 10 cm^3 vízben való oldatában 0,01 g vanádium-pentoxidot szuszpendálunk és az oldathoz keverés közben 75°C -on 1 g radioaktív furfurált /0,01 Mol/ csepegtetünk 10 perc alatt. A furfurál adagolása közben erős gázfejlődéssel járó reakció észlelhető. A furfurál összmenyiségének hozzáadása után az elegyet még további 10 órán keresztül 75°C -on tartjuk keverés közben, majd egy éjszakán át szobahőmérsékleten hagyjuk állni. A kivált fumársavat a reakcióelegy 0°C -ra történő lehűtése után szűrjük és levegőn szárítjuk. A nyers fumársavat 1N sósavból kristályosítjuk át.

Termelés: 0,71 g 61 %. Op. leolvasztott csőben: 285°C , aktivitás: 19 m μc /mM.

Furfurál-/formil- ^{14}C /oxidációja hidrogén-peroxiddal

1,25 ml cc. HCl és 14 ml 30 %-os H_2O_2 40°C -ra melegített elegyében kb. 30 perc alatt állandó keverés közben 2,4 g /0,025M/ radioaktív furfurált csepegtetünk. A reakció erős hőfejlődéssel jár. Jeges fürdő segítségével a furfurál adagolása alatt a reakcióelegy hőmérsékletét 70 - 75°C -on tartjuk. Miután az adagolást befejeztük és az elegy hőmérsék-

lete szobahőfokra csökkent, valamint a reagálatlan furfurool jelenlétét jelző anilinacetátos próba negatívvá vált, a reakcióelegyet forró vízfürdőbe helyezzük és keverés közben egy órán át főzzük. Lehűtés után az elegyből sárgás-fehér kristályok formájában fumársav válik ki, melyet szűrünk és levegőn szárítunk. A szűrletet vákuumban 5 ml-re bepároljuk és a bepárolt szűrletet lehűtve újabb fumársav frakciót nyerünk, melyet szűrünk és az első fumársav frakcióval egyesítünk. A szűrletet tovább pároljuk vákuumban 2,5 ml-re, majd jeges vízbe állítva lehűtjük. A hideg oldalból fehér kristályos formában maleinsav válik ki, melyet szűrünk és levegőn szárítunk. Az egyesített fumársav frakciókat vízből, a maleinsavat pedig petroléter-aceton elegyből átkristályosítjuk.

Fumársav: termelés: 0,61 g 21 %; Op.: 280°C; aktivitás: 16 m μ c/mM

Maleinsav termelés: 1,1 g 38 %; Op.: 130°C; aktivitás: 21 m μ c/mM.

Furfurál- /formil-¹⁴C/ oxidációja brómmal

1 g /0,01 M/ radioaktív furfurál és 10 cm³ víz elegyét vízfürdőn 50°C-on melegítjük, majd keverés közben 10 g brómot csepegtetünk hozzá. A brómadagolás alatt az elegy hőmérséklete 100-105°C-ig emelkedik, majd visszafolyás alatt addig főzzük, míg a reakcióelegy felső hőmérséklete 122°C-ig emelkedik. Ez kb. 2 óra melegítést igényel. Ezután az elegyet vákuumban 50-60°C-on szirupsűrűségűre pároljuk, a lehűtött maradékot kevés vízzel hígítjuk, amikor is a szirupos maradék gyorsan kikristályosodik. A kristályokat szűrjük, kevés jeges vízzel mossuk, majd 7 cm³ 75°C-os vízből átkristályosítjuk.

Termelés: 1,45 g 56 %; Op.: 122°C, aktivitás 14 m μ c/mM.

Végül köszönetet mondunk Hegede Bélának az elemzések és aktivitásmérések elvégzéséért, valamint Fogas Emőkének a kísérleti munkában nyújtott segítségéért.

Irodalom

1. J.Volhard, Ann., 261, 379 /1891/
2. L.Mészáros, Acta Phys. et Chem.Szeged. 6, 97-98 /1960/
3. A.Miles, JACS, 49, 2005 /1927/
4. F.Kállai, Acta Chim.Acad.Sci.Hung. 10, 157-67 /1956/
5. H.Simonis, Ber. 32, 2084 /1899/
6. Y.Obata, J.Agr.Chem.Soc.Japan, 16, 187 /1940/
7. T.Reichstein, Helv.Chim.Acta 13, 345 /1930/

Érkezett 1963. március 12.

KKKI Közl. 8 sz. 1963.

KARBONSAVAS SÓK PIROLIZISE UTJÁN TÖRTÉNŐ KETONKÉPZŐDÉS MECHANIZMUSÁNAK VIZSGÁLATA II ^x

Pinakolin képződésének mechanizmusa

Ötvös László, Noszkó László, Szammer János

Ba-trimetil-acetát és Ba-acetát-1-¹⁴C, valamint Ba-trimetil-acetát és Ba-acetát-2-¹⁴C rendszerekben vizsgáltuk a karboxilcsoport mellett kvaterner szénatomot tartalmazó alifás karbonsavakból történő ketonképződés mechanizmusát. Megállapítottuk, hogy a homokámforsav kalciumsójával végrehajtott kámforelőállításához hasonlóan a reakció túlnyomórészt β -keto-karbonsavon keresztül fut le.

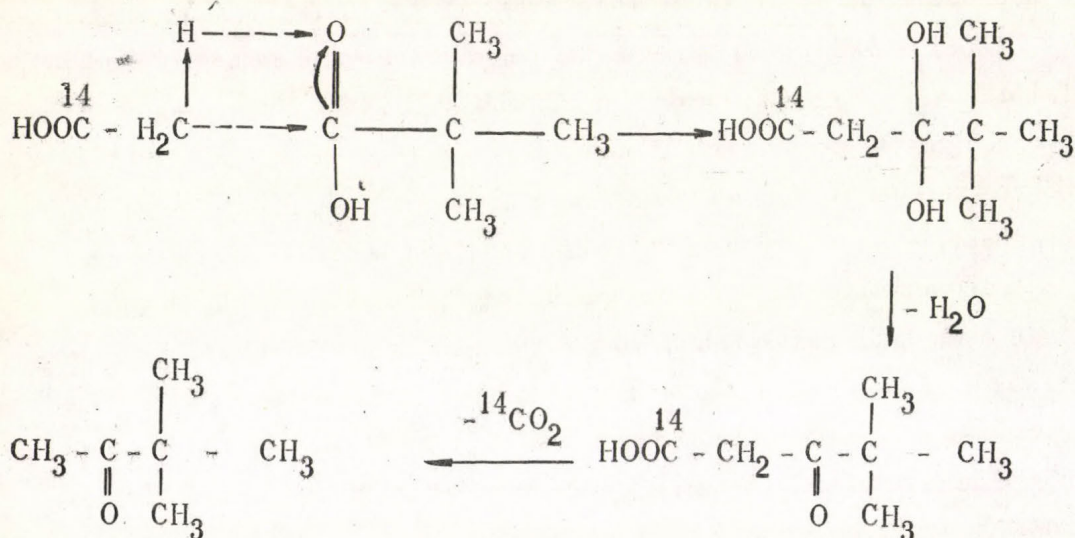
A ketonok karbonsavas sók pirolizise utján történő előállítása elméleti és gyakorlati szempontból figyelmet érdemlő folyamat. Előző munkánkban a homokámforsav kalciumsójának pirolizisét vizsgáltuk [1]. Radioaktív modellvegyület felhasználásával Neunhoffer és Paschke [2] mechanizmusfeltételezését sikerült igazolnunk. Eszerint a reakció β -keto-karbonsav közül terméken át fut le. A reakciómechanizmus általánosítása céljából először hasonló szerkezetű karbonsavas sók pirolizisét tanulmányoztuk. Ennek megfelelően a karboxilcsoport mellett kvaterner és primer szénatomot tartalmazó karbonsavak bárium sóinak együttes pirolizisét végeztük el. A radioaktív szénatom a modellként használt trimetil-ecetsavas bárium-ecetsavas bárium párban az utóbbi karboxilcsoportjában szerepel. A reakcióban Ba-trimetil-acetát és Ba-acetát-1-¹⁴C mechanikus keverékét használtuk. A pirolizist 500^o-on kvarccsőben hajtottuk végre nitrogénáramban. A keletkezett ketonokat 2,4-dinitro-fenilhidrazonjuk alakjában választottuk le és az egyes dinitro-fenilhidrazonokat papirkromatográfián választottuk szét. A várt termékek közül csak az acetone és a pinakolin dinitro-fenilhidrazonját sikerült izolálnunk. Hexametil-acetone képződése Neunhoffer és Paschke [2] megfigyelésével egybehangzóan nem volt megfigyelhető. A termékeket Op., R_f érték, és elemi analízis alapján azonosítottuk, ill. állapítottuk meg tisztaságukat. A kiindulási ecetsav és a termékek aktivitását gázfázisban metán formájában határoztuk meg. A mérési eredményeket az 1. táblázatban tüntettük fel.

^x I. közlemény: Tetrahedron Letters No.2,19,/1960/.

1. táblázat

Vegyület	Aktivitás $\mu\text{C}/\text{mM}/$	Aktivitás % ecetsav-1- ^{14}C -re vonatkozóan
Ecetsav-1- ^{14}C	21,15	100
Aceton-2,4-dinitro- fenil-hidrazon	19,4	92
Pinakolin-2,4-dinitro- fenil-hidrazon	0,84	3,98

Az aktivitásértékek azt bizonyítják, hogy az említett reakcióban a szén-dioxid főtömegében az ecetsav karboxilcsoportjából ered. Ez az eredmény a homokámforsavnál nyert eredménnyel teljes mértékben megegyezik. Mivel a gyökös reakciónál fordított eredmény várható, a reakcióban közti terméként itt is β -keto-karbonsavat kell feltételeznünk. Eszerint a reakció az alábbi módon játszódik le:



Mivel irodalmi adatok szerint [3] pinakolin a trimetilecetsav gőzének t^{rium} -oxidon történő pirolizisekor is keletkezik, ecetsav-2- ^{14}C és trimetilecetsav bárium sóinak pirolizisekor keletkező pinakolin aktivitásértékéből eldöntöttük, hogy az ecetsav-trimetilecetsav rendszerből keletkező pinakolin milyen mértékben tulajdonítható a reakciópartnerek közös termékének.

Nyilvánvaló, hogy ha csak a trimetilecetsavból származna a pinakolin, akkor a keletkezett terméknek teljesen inaktívnak kellene lennie. Vizsgálati eredményeink, melyek

ket a 2. táblázatban foglaltunk össze, ennek ellenkezőjét igazolják, ami azt jelenti, hogy az ecetsav-1- ^{14}C -trimetilecetsav rendszerrel végzett mechanizmusvizsgálatunk bizonyító értékű.

2. táblázat

Vegyület	Aktivitás $\mu\text{C}/\text{mM}$
Ecetsav-2- ^{14}C	37,5
Aceton-1,3- $^{14}\text{C}_2$ -2,4-dinitrofenil-hidrazon	74,1
Pinakolin-2,4-dinitro-fenilhidrazon	23,5

Kísérleti rész

Bárium-sók elkészítése

Az ecetsav-1- ^{14}C , ecetsav-2- ^{14}C , valamint a pivalénsav vizes oldatait a teljes savmennyiség lekötéséhez szükséges mennyiségnél 5 %-kal kevesebb ismert koncentrációjú $\text{Ba}/\text{OH}/_2$ oldattal kezeljük. Az így nyert sók vizes oldatait vákuumban szárazra pároltuk. A szárazra párlás maradékát kevés éterrel refluxoltuk a szabad sav eltávolítása végett, majd az éter szűrése után nyert tiszta sót vákuumban szárítottuk. Az elkészített sókból azonosítás végett meghatároztuk a báriumtartalmat, mely a hibahatáron belül egyezett a számított értékekkel.

Sók pirolízise

A pirolízist elektromos kemencében 500° -ra fűtött kvarccsőben végeztük, nitrogénáramban. A kvarccső hőmérsékletét termoelemmel ellenőriztük. A szárított nitrogén áramlási sebessége 2 liter/óra volt a kísérletek folyamán. Vizsgálatainkhoz az aktív bárium-acetátokból, valamint a partnerként alkalmazott pivalénsav bárium-sójából 5-5 mM-t mértünk be. A sók ekvimolekuláris elegyét dörzscsészében homogénizáltuk, majd kvarccsőnekba helyezve vittük be a pirolizáló berendezésbe. A pirolízis termékeit szárazjeges acetonnal hűtött csapdában fogtuk fel. A pirolízist minden esetben egy órán át folytattuk.

A termékek izolálása

A pirolízis-termékeket a szokásos módon 2,4-dinitro-fenilhidrazonokká alakítottuk át, majd a nyers 2,4-dinitro-fenil-hidrazon elegyekből papirkromatográfiásan dimetil-formamid-ciklohexán rendszerben preparatív méretben izoláltuk az egyes komponenseket.

Az így nyert termékeket jégecetből átkristályosítottuk, majd olvadáspont, keverékolvadáspont, valamint nitrogénmeghatározás alapján azonosítottuk.

A pirolizis termékek aktivitását gázfázisban metán formájában mértük meg.

Irodalom

1. L. Ötvös, L. Noszkó, Tetrahedron Letters No.2, 19 /1960/
2. O. Neunhoeffer, P. Paschke, Ber. 72, 919-929 /1939/
3. A. Miller, N. Cook, F. Whitmore, JACS, 72, 2732-2735 /1950/

Érkezett 1963. július 12.

KKKI Közl. 8. sz. 1963.

KARBONSAVAS SÓK PIROLIZISE UTJÁN TÖRTÉNŐ KETONKÉPZŐDÉS MECHANIZMUSÁNAK VIZSGÁLATA III. *

Alifás karbonsavsók pirolizisének tanulmányozása

Ötvös László, Noszko László, Szammer János

Összefoglalás

Karboxilcsoport mellett különböző rendű szénatomot tartalmazó karbonsavas bárium-sók és Ba-acetát-1- ^{14}C együttes pirolizisét vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy a karbonsav szerkezetétől függően az előzőekben bizonyított β -keto-karbonsavon keresztül lejátszódó mechanizmus mellett egyéb anionos folyamat lép előtérbe. Ebben az esetben a karboxilcsoporti lényeges mértékű kimerülődés kíséri a reakciót. Mechanizmust adunk meg a folyamat egységes magyarázatára.

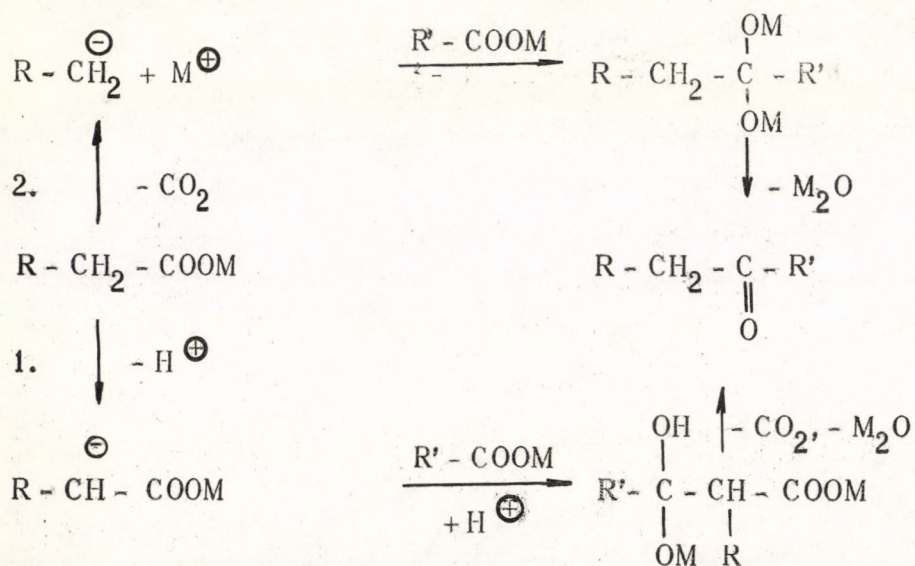
Előző közleményeinkben beszámoltunk a homokámforsavas kalcium [1] és a trimetilecetsavas bárium - ecetsavas bárium [2] pirolizisekor keletkező ketonok képződésének mechanizmusáról. Megállapítottuk, hogy olyan rendszerekben, ahol az egyik karboxilcsoport mellett szénatom kvaterner, a reakció kvantitativ vagy közel kvantitativ β -ketokarbonsavon át játszódik le. Mivel a fenti folyamatban a trimetilecetsavból egyszerű keton nem keletkezik, ebben a reakcióban nem volt mód a nem-radioaktív karbonsavsóból keletkező egyszerű keton aktivitásának megfigyelésére. Újabb irodalmi adatok alapján [3] az ecetsavas - fenilecetsavas és az ecetsavas - propionsavas nátriumsók pirolizisekor keletkező mindhárom keton radioaktív abban az esetben is, ha a kiindulási savak egyike inaktív. Mivel az általunk javasolt általános reakciómechanizmus erre is módot ad, vizsgálat tárgyává tettük olyan sópárok pirolizisét, melyekben a Ba-acetát-1- ^{14}C mellett különböző rendű α -szénatomot tartalmazó savak bárium-sói szerepeltek. Erre vonatkozó eredményeinket az 1. táblázatban közöljük. Összehasonlításként az ecetsav - pivalinsav rendszer is megadtuk.

* II. közlemény: MTA KKKI Közlemények 8.sz.21(1963)

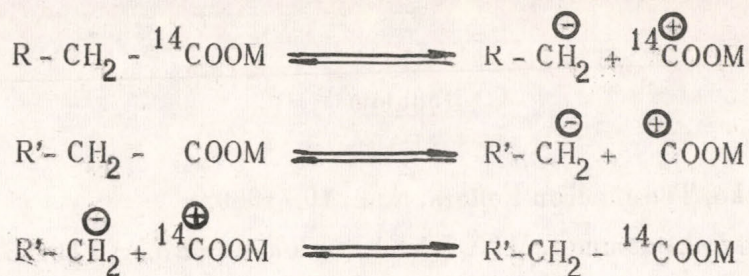
1. táblázat

Kiindulási savak	Keletkezett ketonok	Aktivitás μ c/mm
Ecetsav-1- ^{14}C	Aceton	11,5
Propionsav	Metiletilketon	8,53
	Diethylketon	6,89
Ecetsav-1- ^{14}C	Aceton	17,4
Izovajsav	Metilizopropilketon	5,25
	Diizopropilketon	-
Ecetsav-1- ^{14}C	Aceton	19,4
Trimetilecetsav	Pinakolin	0,88
	Di-terc-izobutilketon	-
Ecetsav-4- ^{14}C	---	21,15

A ketonképződéssel kapcsolatos kétféle mechanizmust az 1. ábra, a karboxilcsoport kicserélődésének mechanizmusát a 2. ábra mutatja.



1. ábra



2. ábra

Azt a tényt, hogy az egyik egyszerű keton aktivitása a karboxilcsoportok előzetes kicserélődésével magyarázható, alátámasztja az is, hogy inaktív savból kiindulva, a pirolízis megszakításával radioaktív sav izolálható [3]. Hasonló következtetésre vezet az a megfigyelésünk is, hogy kicserélődés a ketonok között nem következik be.

Kísérleti rész

Bárium-sók elkészítése

Az ecetsav-1- ^{14}C , valamint a propionsav és izovajsav vizes oldatait a teljes savmennyiség lekötéséhez szükséges mennyiségnél 5 %-kal kevesebb ismert koncentrációjú $\text{Ba}/\text{OH}/_2$ oldattal kezeltük. Az így nyert sók vizes oldatait vákuumban szárazra pároltuk. A szárazrapárlás maradékából éteres extrakcióval távolítottuk el a reagálatlan szabad savat. Az elkészült sók báriumtartalmát határoztuk meg, mely a hibahatáron belül egyezett a számított értékekkel.

Sók pirolízise

A pirolízist elektromos kemencével 500° -ra fűtött kvarccsőben végeztük nitrogénáramban. A nitrogén áramlási sebessége 2 l/óra volt a kísérletek folyamán. Vizsgálatainkhoz a Ba-acetát-1- ^{14}C -ből, valamint a partnerként alkalmazott sókból 5-5 mM-t mértünk be. A sók dörzscsészében homogenizált ekvimolekuláris elegyét kvarccsőnekba helyezve vittük be a pirolizáló berendezésbe. A pirolizistermékeket szárazjeges acetonnal hűtött csapdában fogtuk fel. A pirolízist minden esetben egy órán át folytattuk.

Termékek szétválasztása

A pirolízis termékeket 2,4-dinitro-fenil-hidrazonokká alakítottuk, majd a nyers 2,4-dinitro-fenil-hidrazon elegyekből papírkromatográfiásan dimetil-formamid-ciklohexán rendszerben preparatív mérethben izoláltuk az egyes komponenseket. Az így nyert termékeket a szokásos módon azonosítottuk. A termékek aktivítását gázfázisban metán formájában mértük meg.

Irodalom

1. L.Ötvös, L. Noszkó, Tetrahedron Letters, No.2, 19 /1960/
2. L.Ötvös, L. Noszkó, J.Szammer, MTA KKKI Közlemények 8.sz. 21(1963) ,
3. R.Nakai, M.Sugii, H.Nakao, JACS, 81, 1003-1006 /1959/

Érkezett 1963. július 12.

KKKI Közl. 8. sz. 1963.

ÚJ SZINTÉZISMÓDSZEREK ^{14}C -VEL JELZETT AMINOSAVAK ELŐÁLLÍTÁSÁRA I.

DL-alanin-1- ^{14}C szintézise

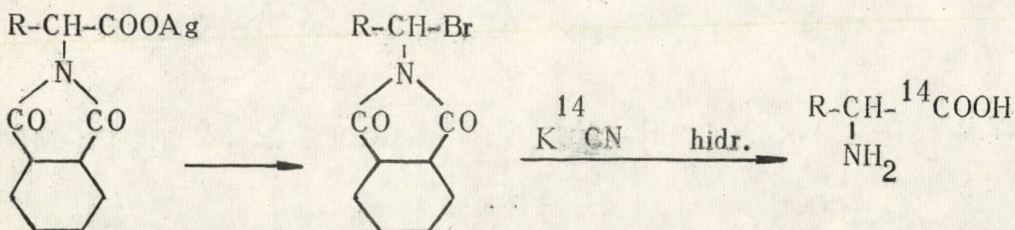
Egyed János és Meisel Tiborné

Összefoglalás

Új módszert dolgoztunk ki DL-alanin-1- ^{14}C szintézisére. E módszer szerint az alanin karboxilcsoportját ^{14}C -karboxilcsoportra cseréljük ki, úgy hogy a kiindulási aminosav ftáloilazidját Curtius szerint lebontjuk s a keletkezett karbaminsavszármazék ftálimid csoportját cianiddal helyettesítjük, s az így nyert aminosav-nitril-származékokat a továbbiakban elhidrolizáljuk.

A jelzett aminosavak a biokémiai és farmakológiai kutatásban nélkülözhetetlenek. Előállításuk egyrészt bioszintetikus uton, másrészt a kémiai szintézis módszereivel történik. Az általánosan ismert aminosav szintéziseknél, a Ströcker szintézis kivételével, a radioaktív szénatomot a szintézismenet aránylag korai fázisában építjük be a molekulába. Ezért a radioaktív szénre vonatkoztatott kitermelés meglehetősen gyenge.

Gazdasági és egészségügyi szempontból célszerűnek látszott olyan új szintézismódszernek a kidolgozása, melynél a ^{14}C -karboxil csoport lehetőleg a szintézismenet utolsó lépésében épül be a molekulába. Erre legmegfelelőbbnek látszanak az olyan acil-amino-aldehid-származékok, melyek cianidionnal kicserélhető csoportot tartalmaznak. Ilyen vegyületeket Fromm [1] állított elő, aki N-ftáloil-aminosav-ezüstsókat bontott le brómozással/Hunsdicker szerint/, miáltal geminális ftálimido-bróm-származékokat nyert. Ez néhának K^{14}CN -dal való reakciója folytán a megfelelő aminosav-nitrilszármazék keletkezett, melynek hidrolízise a kiindulási, de radioaktív aminosavat eredményezte:

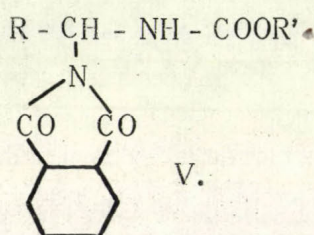


Ennek a szintézisnek a hiányossága a Hunsdicker lebontásban rejlik. U.i. egyrészt a Hunsdicker reakció preparatív szempontból sok esetben elég nehezen való-sítható meg, másrészt sok aminosav /fenil-alanin, tirozin, triptofán stb./ brómra érzé-keny, minek következtében ez a reakciótypus egyáltalán nem alkalmazható.

Éppen ezért arra törekedtünk, hogy olyan szintézismenetet dolgozzunk ki, mely általánosan használható az összes radioaktív 1- ^{14}C -aminosavak szintézisére s esetleg kis módosítással peptid-szintézisre is alkalmazható.

Munkaprogramunkban megtartottuk azt az elvet, hogy a radioaktív szintézishez olyan aldehid-származékot használjunk, melyben az aldehid-szénhez egy acilezett aminocsoport és egy olyan savas jellegű csoport kötődjék, mely a továbbiak során ^{14}CN -ionnal könnyen kicserélhető legyen.

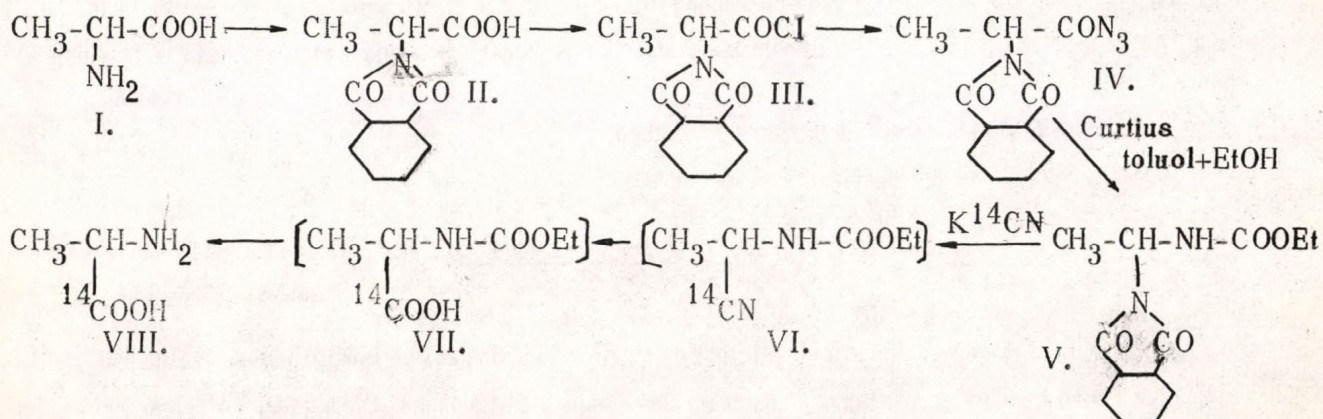
Végül is kísérleteink eredményeként arra az eredményre jutottunk, hogy az előbbi feltételeknek az /V/ vegyület felel meg:



Az /V/ vegyület aldehid-származék, amelyben az aldehidszénhez két acilezett nitrogén kötődik. A ftálimido-csoport nitrogénje savas jellegű, ezért gyengébb savak aniojaival, így pl. CN -ionnal kicserélhető.

Az /V/ vegyület aminosavból szintetizálható. Ha a teljes szintézismenetet, tehát az /V/ vegyület szintézisét, továbbá ennek K^{14}CN -dal való reakcióját és a kapott nitril hidrolízisét véghezvisszük, akkor olyan ciklust nyerünk, melynek folytán az adott aminosav karboxilcsoportja ^{14}C -karboxilcsoportra cserélődik ki.

Ez a ciklus a következőképpen valósítható meg:



Előállítjuk az aminosav ftáloil származékát /II/, majd ennek sav-kloridján /III/ keresztül a sav-azidot /IV/. Ezt Curtius szerint, forró toluolban, etilalkohol jelenlétében

lebontjuk, minek eredményeként karbaminsavszármazékot /V/ nyerünk. A karbaminsavszármazékot forró etanolban $K^{14}CN$ -dal reagáltatjuk. A reakció folytán ftálimid-kálium és a megfelelő aminosav-nitril származék /VI/ keletkezik. Ez utóbbi enyhén savas körülmények között történő hidrolízise karbetoxi-aminosavat /VII/ eredményez, míg erősebben savas körülmények közt a szabad aminosav /VIII/ keletkezik.

A fenti módszert DL-alanin- $1-^{14}C$ szintézisére alkalmaztuk. Az N-ftáloil-alanin /II/, valamint az N-ftáloil-alanin-klorid /III/ előállítása irodalmi leírások alapján történt [2]. A ftáloil-alanil-azidot /IV/ vizes acetonos közegben állítottuk elő /Naegeli [3] módszere szerint/ savkloridból és NaN_3 -ból. A sav-azid lebontása forró toluolban ment végbe abs. etanol jelenlétében, minek következtében az elsődlegesen keletkezett izocianát uretánná /V/ alakult át.

A ftálimid-cianid csere poláris oldószerben megy végbe, magasabb hőmérsékleten. Nagy polaritású oldószerekben, mint pl. víz, metanol, enyhe gyantásodás is észlelhető. Nagyobb szénatomszámu alkoholok esetén gyantásodás nem tapasztalható s a ftálimid-kálium kristályosan válik ki. A kivált ftálimid-kálium mennyiségéből arra következtettünk, hogy az etanolhoz viszonyítva nagyobb szénatomszámu alifás alkoholok nem befolyásolják lényegesen a ftálimid-cianid cserét.

A ftálimid-cianid csere folytán keletkezett nitrilszármazékot nem izoláltuk, hanem a reakcióelegyhez sósavat adtunk és így hidrolizáltuk. Ezzel kapcsolatban az volt a tapasztalat, hogy csak a nitrilcsoport hidrolizált s az uretáncsoport hidrolízisét csak jégecet és sósav /1:3/ elegyében lehetett megvalósítani. A tiszta alanint ioncserélő oszlopon /Dowex 50/ való kromatográfiával nyertük ki. A radioaktív szénre számított kitermelés 69,2 % volt.

Kísérleti rész

Az N-ftáloil-alanin /II/ és az N-ftáloil-alanil-klorid /III/ szintézise Gabriel [2] leírása alapján történt.

N-ftáloil-alanil-azid /IV/. 2,3 g /0,01 mól/ N-ftáloil-alanil-kloridot 25 ml acetónban oldunk és só-jégfürdőben 0° -ra hűtjük. Állandó keverés közben az oldathoz 0,71 g /0,011 mól/ nátrium-azid vizes oldatát /3 ml vízben/ csepegtetjük. A reakcióelegyet ezen a hőmérsékleten háromnegyed órán át keverjük, majd 50 ml vízzel hígítjuk s a keverést további 10 percen át folytatjuk. Szintelen olaj válik ki, mely dörzsölésre megszilárdul. A keletkezett terméket leszűrjük, jeges vízzel mossuk s vákuumban szobahőmérsékleten szárítjuk.

A termék fehér kristályos anyag, súlya 2,20 g, /termelés: 90 %/, Op.: $74-75^{\circ}$.

Analízis: $C_{11}H_8O_3N_4$. Szám.: N %: 23,94; TalN %: 23,65 23,82.

N/1-ftálimido-etil/-karbaminsav-etilészter /V/

2,44 g /0,01 mól/ N-ftáloil-alanil-kloridot 1 ml abs. etanol és 10 ml toluol elegyében bontunk. A bontás az elegy forrponjtján félóra alatt befejeződik. A reakció befejezése után az oldatot szárazra pároljuk, a terméket petroléterben szuszpendáljuk, szűrjük és szárítjuk. A termék fehér kristályos anyag, súlya 2,42 g /kitermelés: 92,4 %/, Op.: 117-118°, /ligroinból való kristályosítás után/. Analízis: $C_{13}H_{14}O_4N_2$. Szám.: %: 10,69. Tal.N %: 10,33

10,42

DL-Alanin-1- ^{14}C /VIII/

1,3124 g /0,005 mól/ uretánszármazékot /V/ és 0,3228 g /0,2991 mc/ $K^{14}CN$ -t 10 ml abs. etanolban melegítünk forrponjon, másfél órán keresztül. A kálium-cianid fokozatosan feloldódik, majd kristálykiválás észlelhető. A forralás befejezése után a reakcióelegyet lehűtjük, a keltetkezett szilárd terméket leszűrjük. Súlya: 1,5621 g.

A szilárd reakciótermék 300°-ig nem olvad, a lángot lilára festi. Vizben jól oldódik s sav hozzáadására fehér csapadék válik ki, melynek op-ja: 234-236°, s az autentikus ftálimiddel nem ad op. depressziót.

A szűrlethez 10 ml cc. sósavat adunk s két órán át visszafolyással forraljuk. Enyhén sárgás oldat keletkezik, melynek bepárlása után viszkózus olaj marad vissza. Eből Dowex-50 gyantán való kromatográfálással alanin nem nyerhető. Analízise arra utal, hogy a termék főleg N-karb-etoxi-alanin-1- ^{14}C . /Analízis: $C_6H_{11}O_4N$. Szám. N %: 8,70. Tal.: N %: 9,15./

A továbbiakban a termék hidrolizisét 15 ml cc. sósav-~~éget~~ /3:1/ elegyben végeztük. 12 órai forralás után az oldószert lehajtottuk s az anyagot szárazra pároltuk, majd vizben oldottuk s Dowex-50 oszlopon kromatografáltuk.

A keletkezett alanin-1- ^{14}C súlya 0,3024 g. Aktivitása 0,081 mc/mmol /a $K^{14}CN$ -ra számított kitermelés 69,2 %/. A terméket papirkromatografiásan is azonosítottuk.

Summary

A new method was devised for the synthesis of DL-alanine-1- ^{14}C . The carboxyl group of alanine is converted into a ^{14}C -carboxyl group, by decomposing the phthaloyl azide of the starting amino acid according to Curtius and substituting the phthalimido group of the formed urethane with cyanide. The so formed amino acid nitrile derivative is then hydrolysed.

Irodalom

1. Fromm, H.J.: J.Org.Chem. 22, 611 /1957/.
2. Gabriel, S.: Ber. 38, 634 /1905/; 41, 242 /1908/.
3. Naegeli: Tyabji, 16, 349 /1933/;
Smith P.A.S.: Org.Reactions 3, 387. /I Wiley, 1949/.

Érkezett 1963. március 16.

KKKI Közl. 8.sz. 1963.

ÚJ SZINTÉZISMÓDSZEREK ^{14}C -VEL JELZETT AMINOSAVAK ELŐÁLLÍTÁSÁRA, II.

DL-valin-1- ^{14}C és DL- β -fenil-alanin-1- ^{14}C előállítása

Egyed János és Meisel Tiborné

Összefoglalás

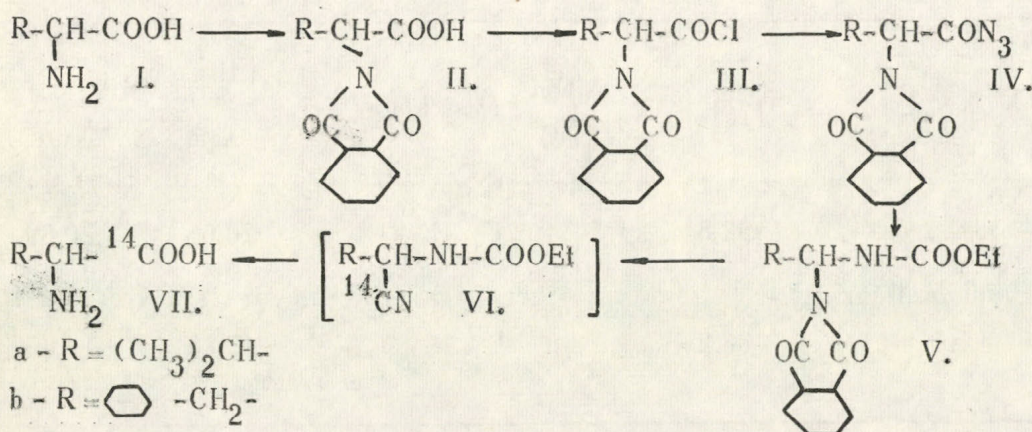
A DL-valin, valamint a DL- β -fenil-alanin N-ftáloilsav-észid származékainak Curtius szerinti lebontásával nyert uretánszármazékok ftálimid csoportját ^{14}CN -dal cseréltük ki s a kapott nitrilszármazékok hidrolizise után a DL-valin-1- ^{14}C és a DL- β -fenil-alanin-1- ^{14}C -t nyertük.

Előző közleményünkben a DL-alanin-1- ^{14}C új szintézisét ismertettük [1]. Ennek lényege, hogy egy ciklus folyamán az adott aminosav karboxilcsoportját ^{14}C -karboxilcsoportra cseréljük ki. E módszer alkalmazásával a továbbiakban a DL-valin-1- ^{14}C , valamint a DL- β -fenil-alanin-1- ^{14}C szintézisét valósítottuk meg.

Irodalmi leírások alapján, a DL-valin-1- ^{14}C legcélszerűbben izobutyl-aldehidből szintetizálható Strecker szerint [2]. A kitermelés 51,4 %. E módszer hátránya, hogy desztillált etán-hidrogént kell alkalmazni. Eljárásunkkal 52%-os termelést sikerült elérni.

A DL- β -fenil-alanin-1- ^{14}C szintézisére több módszer is ismeretes. Ezek közül jelentősebb a β -fenil-acetaldehidből történő Strecker szintézis [3], valamint a benzaldehidből és hippursavból történő előállítás [4]. Mindkettőre az jellemző, hogy a radioaktív szénre számított termelés 30 %-nál kisebb. Eljárásunkkal a termelés 43,5 % volt.

A fentemlített radioaktív aminosavak szintéziséhez DL-valinból, illetve DL-fenil-alaninból indultunk ki s a ciklust, azaz a karboxilcserét hasonló módon valósítottuk meg, mint az alanin esetében:



A valin, valamint a β -fenil-alanin ftáloilszármazékai /II/, valamint ezek sav-kloridjai /III/ irodalmi leírások alapján [5,6] készültek. A sav-azidok /IV/ előállítása sav-kloridból és nátrium-azidból történt az un. nedves módszerrel [7]. A sav-azidok bon-tását forró toluolban végeztük abs. etanol jelenlétében. Az uretánszámrazékok /V/ kálium-cianiddal való reakciója forró etanolban ment végbe. A keletkezett nitril származékokat /VI/ savasan hidrolizáltuk. A DL-valin-1- ^{14}C -t ioncserélő gyantán való kromatografálással nyertük ki, míg a β -fenil-alanin-1- ^{14}C -t a szokásos kicsapásos módszerrel. A termékeket papirkromatográfiásan azonosítottuk.

Kísérleti rész

N-Ftáloil-valin /IIa/, valamint N-ftáloil- β -fenil-alanin /IIb/ szintézise a megfelelő aminosavból és ftálsav-anhidridből történt az [5,6] leírás alapján.

N-Ftáloil-valil-klorid /IIIa/ N-ftáloil-valinból és tionil-kloridból szintetizál-ható [5].

N-Ftáloil- β -fenil-alanil-klorid /IIIb/ 7,37 g /0,025 mól/ N-ftáloil- β -fenil-alaninhoz 16 ml tionil-kloridot adunk. A sav-klorid keletkezésének mértékében az anyag fokozatosan oldatba megy. 12 órai állás után a tionil-kloridot bepároljuk, a keletkezett szilárd sav-kloridot petroléterben szuszpendáljuk és szűrjük. Az anyag mennyisége 6,26 g.

(termelés: 80 %). Átkristályosítható brómbenzolból. Op.: 137-139°.

Analízis: $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{NCl}$. Szám.N %: 4,46. Tal.N %: 4,65

4,71

Ftáloil-aminosav-azid /IV/ előállítása, mindkét aminosav esetében, az N-ftáloil-alanil-azid [1] leírása alapján történt. A sav-azid-származékokra vonatkozó adatok az 1. táblázatban láthatók.

1. táblázat

Azidszármazék	Termelés	Op. °C	Összképlet	N %	
				szám	tal.
N-Ftáloil-valil-azid /IVa/	92,6	64	$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$	20,58	20,80 20,89
N-Ftáloil- β -fenilalanil-azid /IVb/	88,2	68	$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_4$	17,48	17,71 17,65 17,57

Karbaminsavszármazék /V/. A savazidnak toluolban, abs. etanol jelenlétében való lebontásakor keletkezik, az [1] leírás körülményei közt. A karbaminsavszármazékokra vonatkozó adatok a 2. táblázatban láthatók. Az /Va/ ligroinból, míg az /Vb/ etanolból kristályosítható.

2. táblázat

Karbaminsavszármazék	Termelés %	Op. °C	Összképlet	N %	
				szám	tal.
N/1-ftálimido-2-metil- propil/-karbaminsav- etilészter /Va/	97,25	104-106	$C_{15}H_{18}O_4N_2$	9,62	9,59 9,71
N/1-ftálimido-2-fenil- etil/-karbonsav- etilészter /Vb/	88,7	112	$C_{19}H_{18}O_4N_2$	8,27	8,10 7,97

DL-valin-1- ^{14}C . 1,45 g /0,005 mól/ /Va/-t, valamint 0,3265 g /0,124 mc/ $K^{14}CN$ -t melegítünk abs. etanolban forrponton, másfél órán át. A keletkezett ftálimid-káliumot leszűrjük s a szűrlethez 10 ml cc sósavat adunk s további 2 órán át forraljuk. Majd a reakcióelegyet szárazra pároljuk s a terméket 15 ml sósav és jégecet /3:1/ elegyében forraljuk 12 órán át. A forralás befejezése után a reakcióelegyet egy éjszaka jégszekrényben állni hagyjuk, a kivált ftál-savat leszűrjük, a szűrletet bepároljuk. A savmentesre való bepárlás után a reakcióterméket 50 ml deszt. vízben oldjuk, derítjük s Dowex-50 oszlopon ionmentesítjük.

A keletkezett valin-1- ^{14}C sulya 0,302 g. Aktivitás: 0,0248 mc/mól / $K^{14}CN$ -ra számított termelés 52,0 %/.

DL- β -fenil-alanin-1- ^{14}C . 2,038 g /0,006 mól/ /Vb/ és 0,3244 g /0,134 mc/ $K^{14}CN$ keverékét abs. etanolban forraljuk másfél órán át. A ftálimid-kálium leszürése után a savas hidrolizist ugyanugy hajtottuk végre, mint az előző kísérletnél.

A csontszénnel derített, savmentes, szárazra párolt β -fenil-alanin-1- ^{14}C sósavas sóját 3 ml deszt. vízben oldjuk, majd cc. ammónium-hidroxiddal az oldat pH-ját 5,9-re állítjuk be. A kivált anyagot szűrjük s 1 ml jeges vízzel mossuk.

A DL- β -fenil-alanin-1- ^{14}C mennyisége 0,360 g, aktivitása: 0,0269 mc/mmól /a $K^{14}CN$ -ra számított termelés 43,5 %/.

Summary

The phthalimide groups of urethane derivatives prepared by Curtius degradation from DL-valine and DL- β -phenyl-alanine were exchanged with ^{14}C N. DL-valine-1- ^{14}C and DL- β -phenyl-alanine-1- ^{14}C were obtained by the hydrolysis of the formed nitrile derivatives.

Irodalom

1. Egyed J., Meisel T.-né: MTA KKKI Közleményei
2. Selff, R.E., Tolbert, B.M.: Atomic Energy Commission Report, UCRL-1301; A.Murray, III., D.L. Williams: Org.Synth. with Isotopes I, p.189 /Interscience Publishers, Inc., New York, 1958/.
3. Henneberg, G.O., Oliver, W.F., Baker, B.E.: Can.J.Chem. 29, 229 /1951/
4. Lerner, A.B.; J.Biol.Chem. 181, 281 /1949/
5. Dvornik, D.: Archiv.Chem. 26, 211 /1954/; C.A. 50, 807 /1956/
6. Scheehan, J.C., Frank, V.S.: J.Am.Soc. 71, 1856 /1949/
7. Naegeli, Tyabji: Helv.Chim.Acta 16, 349 /1933/

Érkezett 1963. március 16.

KKKI Közl. 8.sz. 1963.

VIZBEN OLDHATÓ STABILIS SZABAD GYÖK, p,p'-DISZULFO- α,α -DIFENIL β -PIKRIL-HIDRAZIL SZINTÉZISE

Putirszkaja G.V.

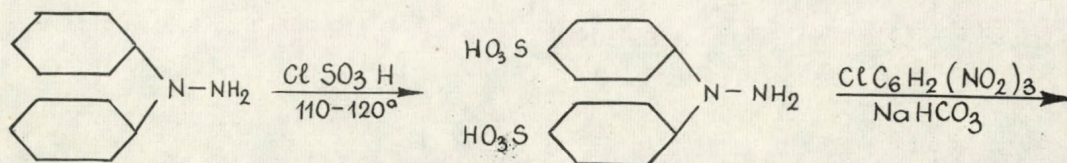
Összefoglalás

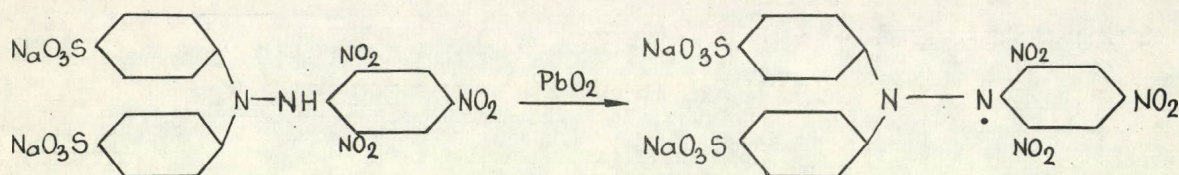
Vizben oldható stabilis szabad gyök p,p'-diszulfo- α,α -difenil- β -pikril-hidrazil szintézise és a kapott vegyület szerkezetének spektroszkópiai és EPR módszerekkel való bizonyítása.

Az első stabilis szabad gyök, az α,α -difenil- β -pikril-hidrazil /DPPH/ szintézise óta [1] nagyszámu olyan analógiát szintetizáltak különböző szubsztituensekkel a fenil- és pikril-gyűrűkön [2,3,4], amelyek szerves oldószerekben oldhatók. Ezek a vegyületek különböznek ugyan egymástól kisebb vagy nagyobb stabilitásukban, de nagyon könnyen reagálnak a különböző reaktívok során képződő szabad gyökökkel és mozgékony atomokat tartalmazó molekulákkal. A stabilis szabad gyökökkel nagyszámu érdekes és értékes vizsgálatot végeztek a szerves anyagok sugárhatáskémiajában, a polimerizációs folyamatok kinetikájának tanulmányozásában és más területeken [5,6].

Kétségtelenül nagy érdeklődésre tarthat számot a DPPH vizben oldható analógiájának szintézise a vizben és a vizes oldatokban sugárzás hatására végbe-
menő folyamatok tanulmányozásában, az emulziós polimerizáció vizsgálatában, a radiobiológiai célokra történő felhasználásban, stb.

Az ilyen gyök szintézise a legegyszerűbb módon úgy valósítható meg, ha vizben oldódó funkciós csoportokat, például szulfo-csoportokat viszünk be a DPPH modellbe. Az irodalomból ismeretes egy utalás [7] a DPPH pikril-gyűrűjének orto-helyzetében szulfo-csoportot tartalmazó szabad gyök létezéséről, paramágneses tulajdonságainak vizsgálatán kívül azonban a jelzett irodalmi forrás sem szintézisével, sem tulajdonságaival nem foglalkozik. A DPPH diszulfo-származékát szintetizáltuk két szulfo-csoport bevitelével a fenil-gyűrűk para-helyzetébe az alábbi vázlat szerint:





Az így nyert stabilis szabad gyök csaknem fekete színű, szilárd, kristályos termék, amely több éven át megőrizte paramágneses tulajdonságait. Vizben és poláris szerves oldószerekben /acetonban, kisebb szénatomszámú alkoholokban/ oldva az oldatokat lilásra színezi.

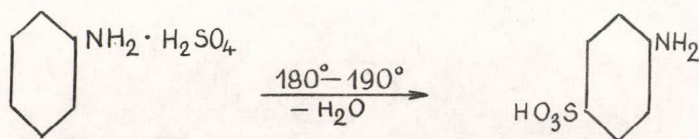
Kísérleti rész

A p,p'-diszulfó-difenil-hidrazin szintézise

Az irodakomban eddig le nem írt aszimmetrikus p,p'-diszulfó-difenil-hidrazin előállítására, a difenil-amin szulfonálásához hasonlóan [8] aszimmetrikus difenil-hidrazin absz. nitro-benzol közegben klór-szulfonsavval való direkt szulfonálási módszerét alkalmaztuk. A kiindulási aszimmetrikus difenil-hidrazint a [9] szerint szintetizáltuk, majd a nitrozo-difenil-amint redukáltuk [10] LiAlH_4 -del.

20 g aszimmetrikus difenil-hidrazin-hidrokloridot kis adagokban, erős keverés mellett adagoltunk 200 ml száraz nitro-benzolban oldott 13 ml klór-szulfonsavba. A reakció azonnal megindult, élénk klór-hidrogén képződés és kisebb felmelegedés /30-35°/ mellett. Sűrű, zöldesszínű masszát nyertünk. A teljes aszimmetrikus difenil-hidrazin adag bevitele után a keveréket lassan 110-120°-ig melegítettük és ezen a hőmérsékleten körülbelül 20 percen át erőteljesen kevertük, amíg csaknem fekete színű, szemcsés terméket kaptunk, amelyet lehűlése után szűrtünk, először tiszta nitrobenzollal, majd száraz benzollal öblítettünk. A szulfonált terméket kalcium-kloridon szárítottuk. A nyers termék sulya 36 g volt.

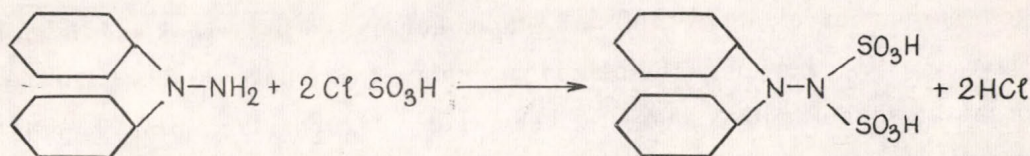
Az aszimmetrikus difenil-hidrazin szulfonálása feltehetően hasonló mechanizmus szerint megy végbe, mint a szulfanilsav nyerése anilin-szulfátból [11, 12]:



az utóbbi 180-190°-ig történő felmelegítésével. Ennek során a szulfát para-szulfonsavvá rendeződik át.

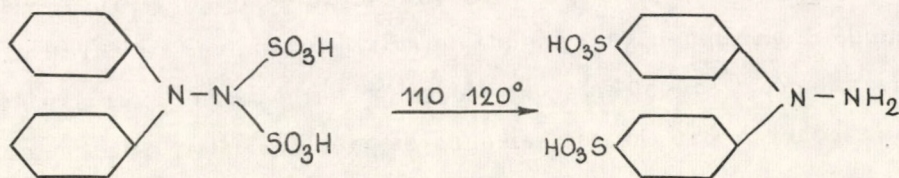
Anélkül, hogy részletesebben foglalkoznánk a klórszulfonsav és a reakció során képződő víz kölcsönhatásával, az aszimmetrikus diszulfó-defenil-hidrazin előállítása az alábbi kétfokozatu folyamat szerint képzelhető el:

1.



Az első lépésben α,α -difenil β,β -diszulfó-hidrazin képződik, miközben, a szulfanilsavtól eltérőleg, az első szakaszban nemcsak a klór-szulfonsavnak a hidrazin-csoportozathoz való egyszerű kapcsolódása megy végbe, hanem az utóbbi hidrogénatomjaival való kölcsönhatás is fellép, ugyanugy, mint a kétszeresen szubsztituált aromás hidrazinok ecetsav-anhidriddel való acetilezése esetén [13]. A továbbiakban a szulfo-csoportok a fenilgyűrűk para-helyzetébe vándorolnak

2.

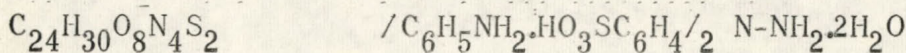


és így aszimmetrikus p,p'-diszulfó-difenil-hidrazin keletkezik, amit egyébként a spektroszkópiai vizsgálatok is igazolnak/lásd az 1, 2, 3.sz. ábrákat/.

Kristályos formában az aszimmetrikus p,p'-diszulfó-difenil-hidrazin nátrium- és magnéziumsó alakjában képződött, a megfelelő karbonátoknak a szulfo-termék alkoholos-vizes keverékével való reakciójával, majd a keverék aktív szén-nel való utólagos kezelésével.

Az elemmeghatározási analízishez anilinsót készítettünk.

A p,p' diszulfó-difenil-hidrazin anilinsójának elemzése



$$T_{\text{olv.}} = 224^\circ$$

Számított: C - 51,00; H - 5,30; N - 9,98; H₂O - 6,36 %

Talált: C - 51,12; H - 5,45; N - 10,06; H₂O - 5,80 %

A további szintézisekhez javarészt nátriumsót használtunk, kristályos alakban való kiválasztása nélkül.

p,p'-diszulfó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazin szintézise

36 g tisztítatlan, porított diszulfó-difenil-hidrazint és kb. 20 g nátrium-hidrogén-karbonátot oldottunk 400 ml etilalkohol és 70 ml víz kissé felmelegített elegyében. A CO_2 -képződés befejeződése után a reakciókeverékhez kis mennyiségben aktív szénat adtunk, hogy a keveréket a szulfonálás során képződő polimer termékektől megtisztítsuk, majd 15 perces forralás után leszűrjük. A szüredékhez 8 g NaHCO_3 -at, továbbá 100 ml forró alkoholban oldott 23 g pikril-kloridot adtunk. A reakció CO_2 képződése mellett azonnal megindul. A lombik tartalmát fokozatosan forrásig melegítettük és mintegy 30-40 percen át /negatív Beilstein-próba nyereségig/ ezen a hőmérsékleten tartottuk. A keveréket forró állapotban lepárló lombikba szűrjük át és kb. 250 ml-ig pároltuk, majd e koncentrátumból a p,p'-diszulfó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazint 800 ml izo-amilalkohollal kicsaptuk. A gyantászerű üledéket benzollal gondosan öblítettük és CaCl_2 -on szárítottuk.

A nyers termék sulya 36 g volt, vagyis az elméleti sulyhoz viszonyítva 67 %, a kiindulási aszimmetrikus difenil-hidrazinra számítva. Az ilyen módon előállított p,p'-diszulfó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazin barna színű poralaku termék, amely 300 ml etilalkohol és 10 ml metilalkohol elegyből kristályosítható. Ez a művelet azonban nagy anyagveszteségekkel jár, ezért nem is végeztük el minden esetben.

Szabad gyök előállítása

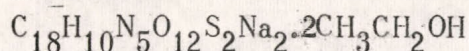
4 g hidrazint 300 ml abs. metilalkoholban oldottunk és 60 g porított ólom-peroxiddal oxidáltunk. Az oxidálás erőteljes rázogatós mellett 2 órát tartott, utána a keveréket közönséges szűrőpapíron szűrjük. A szüredéket kétféle módon kezeltük:

1. az oldószer gyors elpárologtatásával - légáramban, kismértékű melegítéssel - a kristályosodás beálltáig,
2. száraz benzol segítségével végzett ülepitéssel.

Megjegyzendő, hogy a szabad gyök kiválasztása tiszta alakban nem mindig sikerül és általában nagy anyagveszteségekkel jár. A legnagyobb elért hozam 30 % volt, a reakcióba bevitt p,p'-diszulfó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazin sulyához viszonyítva. Előnyösebb a szabad gyökké való oxidálást kis, 3-5 g-os adagokban, megfelelően hígított oldatokban végezni.

A nyert szabad gyök koromra emlékeztető könnyű fekete por. Etilalkoholból való átkristályosítás után fényes, feketés-lila tüalaku kristályokat kapunk.

Analízis:



Számított: C - 38,30; H - 3,19; N - 10,16 %

Talált: C - 38,30; H - 2,98; N - 10,22 %

Szinképelemzés

Az előállított vegyületek szerkezetét infravörös és ultraibolya spektroszkópiai vizsgálattal bizonyítottuk. Az infravörös spektrumot Zeiss gyártmányu, UR-10 jelű spektrográfon vettük fel.

A résméret 4, a regisztrálási sebesség 150 cm^{-1} /perc volt. A $400\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ hullámhossz tartományban KBr prizmákat, a $700\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ hullámhossz tartományban NaCl prizmákat és az 1800 cm^{-1} feletti hullámhosszaknál LiF prizmákat használtunk.

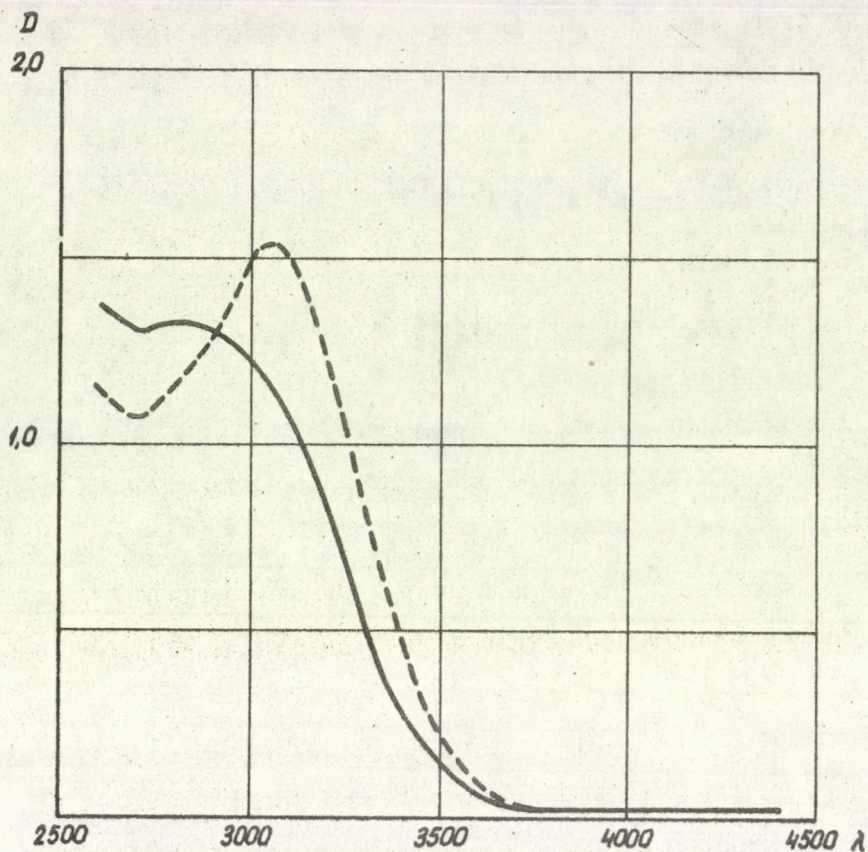
Az elnyelési szinképeket a szinkép ultraibolya és látható szakaszaiban szovjet gyártmányu SzF-4 jelű spektrofotométeren vettük fel, vizes oldatban, 10 mm vastagságú kvarcküvetákban.

Az 1. ábra aszimmetrikus difenil-hidrazin szobahőmérsékleten és 120° -on előállított szulfonálási termékeinek ultraibolya tartománybeli elnyelési szinképeit szemlélteti. /1. ábrát lásd a következő oldalon./

Mint az ábrából látható, a két termék szinképe eltérő: a para-szubsztituált hidrazin elnyelési maximumának helye 3050 \AA , az α, α -difenil- β -diszulfon-hidraziné 2800 \AA ; a két termék minimuma viszont egybeesik 2700 \AA -ra.

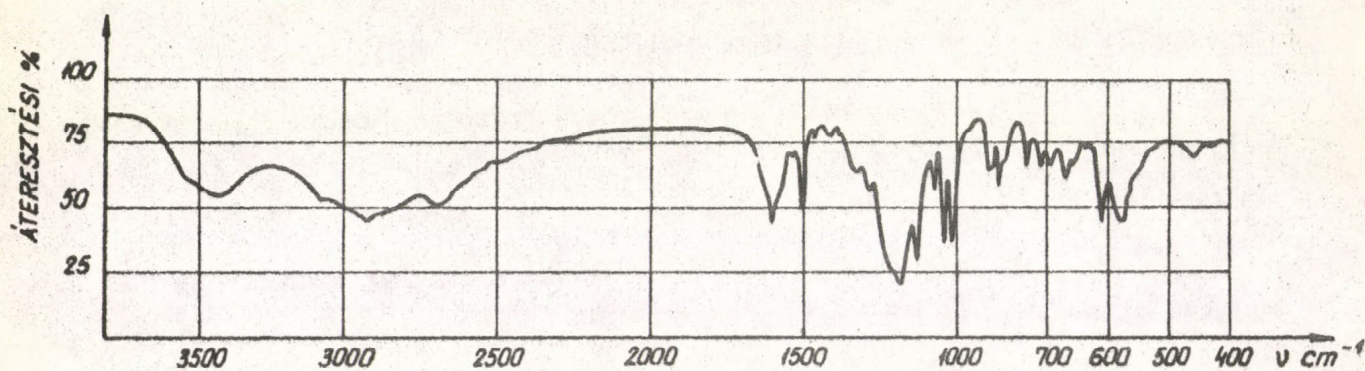
A 2. és a 3. ábra a hidegen és melegítés mellett szulfonált aszimmetrikus difenil-hidrazin infravörös elnyelési szinképét mutatja. /2. és 3. ábrát lásd a következő oldalon./

A közölt szinképek összehasonlításából megállapítható, hogy az első esetben nem következik be magban való szubsztitúció. A monoszubsztituált aromás magra jellemző 694 cm^{-1} és 757 cm^{-1} elnyelési sávok a melegítés mellett szulfonált terméknel eltűnnek. Helyettük 832 cm^{-1} értéknél jelenik meg az 1-4 kétszeresen szubsztituált aromás gyűrűk síkjára merőleges C-H csoportok deformációs rezgéseire jellemző sáv. Mindkét esetben széles elnyelési sávok vannak a $2200\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ tartományban, amelyek minden valószínűség szerint az $\text{N}^{(+)}\text{--H}$ és



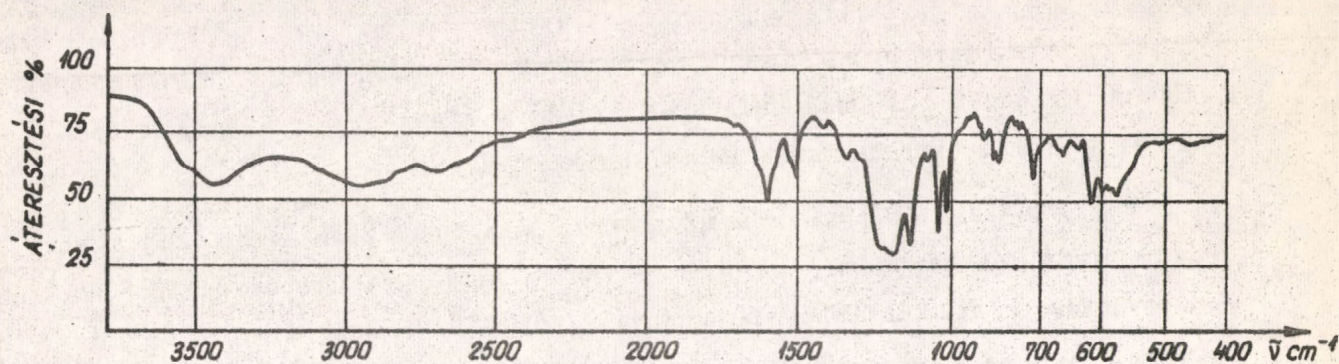
1. ábra

Elnyelési görbék a színek ultraibolya tartományában
 /————/ - α,α -difenil- β -diszulfo-hidrazin
 /-----/ - p,p'-diszulfo-difenil-hidrazin



2. ábra

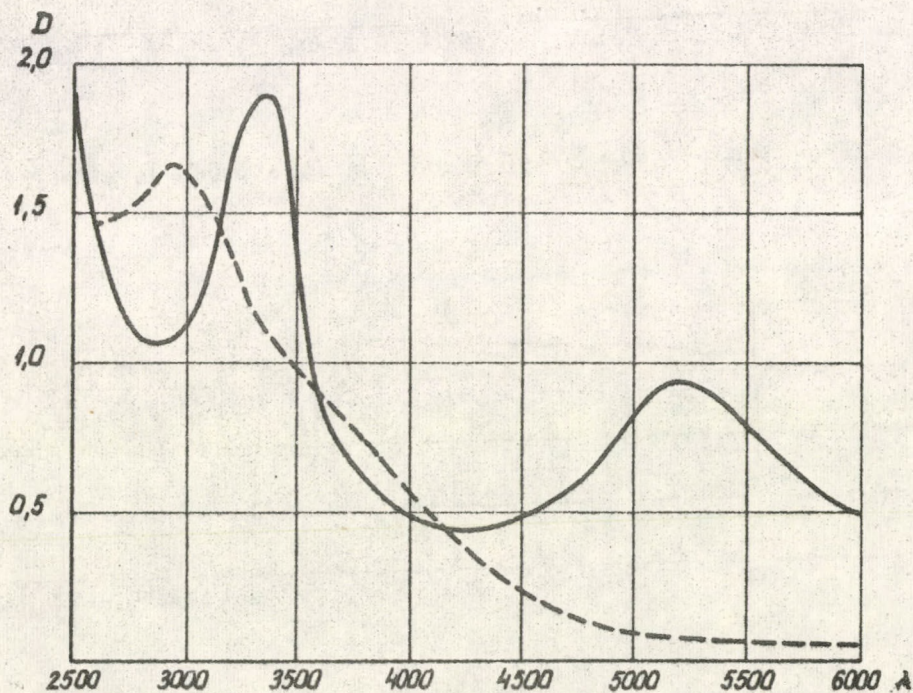
α,α -difenil- β -diszulfo-hidrazin
 $/C_6H_5/2-N-N-/SO_3H/2$ infravörös elnyelési színe



3. ábra

Aszimmetrikus p,p'-diszulfó-difenil-hidrazin
 $/HO_3SC_6H_4/2-N-NH_2$ infravörös elnyelési szinképe

$-SO_3^{(-)}$ ionizált csoportok jelenlétére vezethetők vissza; e csoportok az amin-csoport és a szulfo-csoportok molekulán belüli és molekulák között kölcsönhatása révén jönnek létre. Éppen ezért a szinképekben, szemben az aminosavakkal, nem lelhető fel az aminocsoport rezgése.



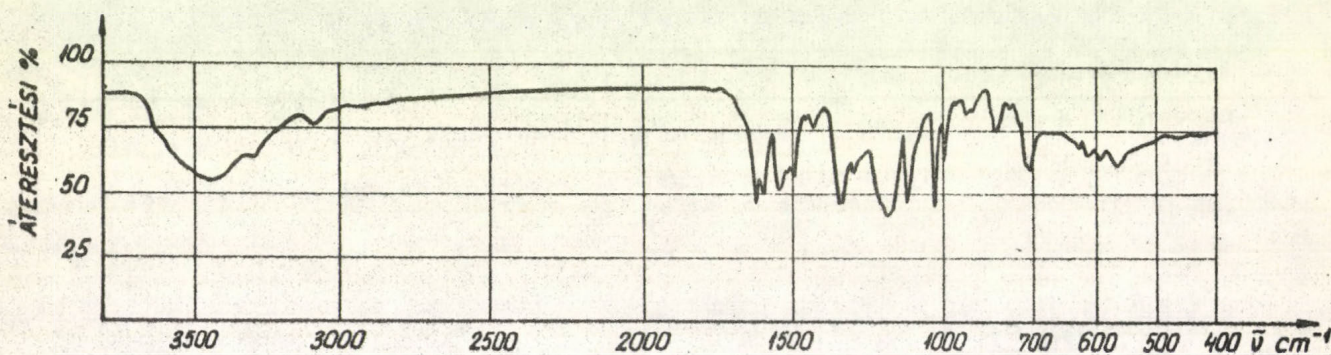
4. ábra

Elnyelési görbék a spektrum ultratibolya és látható részében; /----/ p,p'-diszulfó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazin, /——/ p,p'-diszulfó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazil.

A 4. ábra a p,p' -diszulfó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazin nátriumsójának, valamint az ennek oxidálása után nyert szabad gyöknek az elnyelési színeképét mutatja a színekép ultraibolya és látható tartományában.

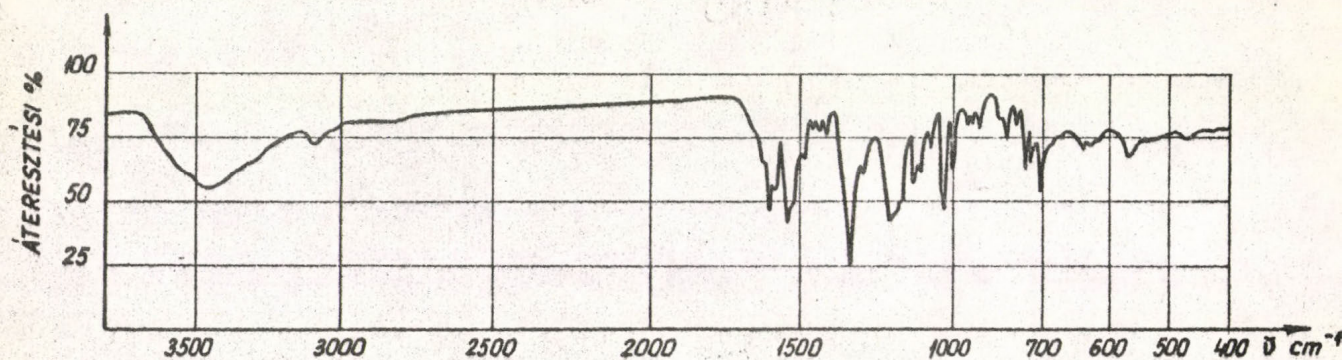
A szulfonált pikril-hidrazin jellemző maximuma 2950 Å-re esik; a szabad gyöknek két maximuma van - az egyik az ultraibolya tartományban 3350 Å-nál, a másik a színekép látható tartományában 5200 Å értéknél. Mindkét termék színeképe hasonló az α,α -difenil- β -pikril-hidrazin és a DPPH szabad gyök színeképeéhez.

A két termék infravörös színeképe az 5. és a 6. ábra szemlélteti.



5. ábra

p,p' -diszulfó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazin infravörös elnyelési színeképe



6. ábra

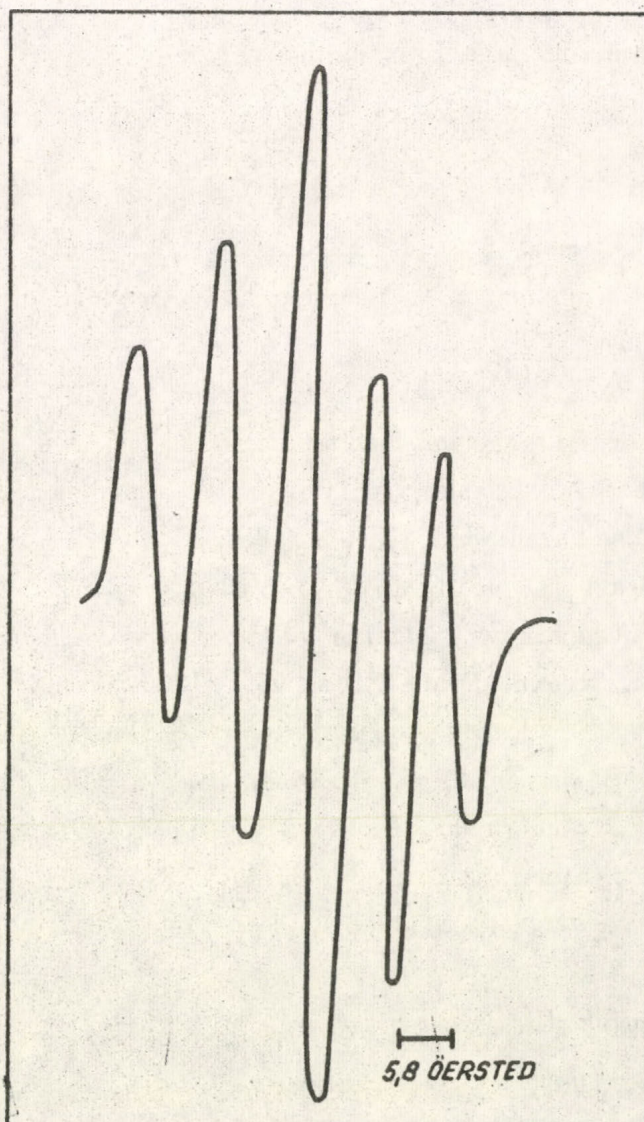
p,p' -diszulfó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazin infravörös elnyelési színeképe

Az N-H csoport rezgésének jellemző vonala jól látható a 3290 cm^{-1} tartományban, a szabad gyök esetében viszont csaknem teljes egészében eltűnik /valószínűleg hidrazin nyomok jelenléte miatt nem tűnik el tökéletesen/; 1621 cm^{-1} .

nél mindkét szinképben a pikril-csoportok szénvázának rezgéseire jellemző rezgési vonal, 1600 cm^{-1} -nél pedig az 1,4 szubsztituált aromás vázak rezgési vonala látható. A vizsgált hidrazin összetételében kristályvíz molekulát is tartalmaz és a szabad gyök két etilalkohol molekulával kristályosodik. Ezzel magyarázható az OH hidroxilcsoportok rezgéseire jellemző vonalak megjelenése 3540 cm^{-1} tartományban.

Paramágneses tulajdonságok

A paramágneses rezonancia szinképet szokványos spektrométeren, a mágneses mező nagyfrekvenciájú modulációjával vettük fel /a modulációs frekvencia $9,350\text{ KHz}$ mikrohullámu frekvencia tartományban 1 MHz /volt/ . A 7. ábrán bemutatott szinkép ötösszetevős hiperfinom szerkezetet jelez, amely megegyezik az ismert α,α -difenil- β -pikril-hidrazil /DPPH/ szabad gyök hiperfinom szerkezetével.



7. ábra

p,p'-diszulfó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazil vizes oldatának paramágneses rezonancia szinképe.

A g-tényező $2,003 \pm 0,001$.
2230-6

Hálás köszönetemet nyilvánítom Holly Sándornak az infravörös spektroszkópai vizsgálatokért és Radics Lajosnak a paramágneses rezonancia szinkép felvételéért.

Summary

Synthesis of the water soluble stable free radical p,p'-disulpho- α,α -diphenyl- β -picrilhydrazil is described and its structure and paramagnetic properties are proved by spectroscopic and EPR methods.

Irodalom

1. Goldschmidt, S.: Ber., 53, 44 /1920/
2. Valter, R.I., Cordington, R.S., Amedeo F.D. Amado, Torrey, I.R.: J.Chem.Phys., 25, 319 /1956/
3. Matevoszjan, R.O., Posztovszkij, I.Ja., Csirkov, A.K.: ZsOH, 29, 858 /1959/
4. Tüdös F., Azori M.: Magyar Kémiai Folyóirat, 64, 305 /1958/
5. Prevost-Bernas, A., Chapiro, A., Cousin, C., Landler, J., Magat, M.: Disc.Farad.Soc., 12, 98 /1952/
6. Tüdös F., Fürszi T., Azori M.: 1, 78 /1960/
7. Jarett, H.S.: J.Chem.Phys., 21, 761 /1953/
8. Dzivonsky, K., Russocki, M.: Z., 1, 969 /1930/
9. Nekraszov, V.V.: "Малый практикум по органической химии" ГИХЛ. Москва, 229 /1950/
10. Potrier, R.H., Benington, F.: J.Am.Chem.Soc., 74, 3192 /1952/
11. Bamberger, E., Hindermann, E.: Ber., 30, 654 /1897/
12. Bamberger, E., Kunz, J.: Ber., 30, 2274 /1897/
13. Migrdichian, V.: Organic Synthesis, New-York, 1957.

Érkezett 1963. április 10.

KKKI Közl. 8.sz. 1963.

VIZ RADIOLIZISEKOR KELETKEZŐ SZABAD GYÖKÖK MENNYISÉGÉNEK MEGHATÁROZÁSA STABILIS SZABAD GYÖK SEGÍTSÉGÉVEL

Puttrszkaja G.V., Matus I.

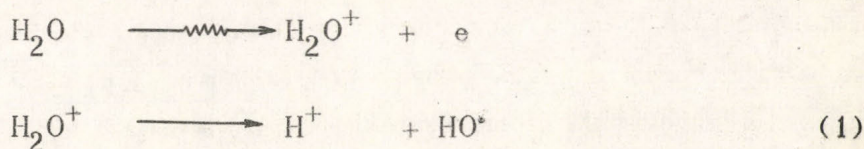
Összefoglalás

Vizből képződött szabad gyökök mennyiségét határoztuk meg a stabilis szabad gyök, p,p'-diszulfó- α , α -difenil- β -pikril-hidrazil /SDPPH/ segítségével.

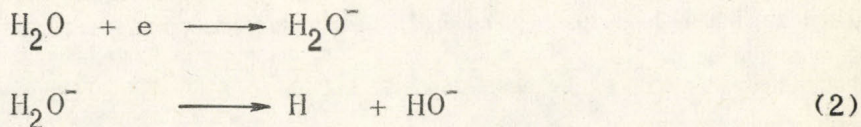
Vizgáltuk az SDPPH fogyási sebességét a dózis-sebesség, kezdeti koncentráció, stb. függvényében.

Az SDPPH kritikus koncentrációjánál meghatározott G érték 9,88 mol/100 eV, melyből $G_{/-H_2O/} \sim 5$ mol/100 eV. Ismertettük a radiolízis kinetikáját is.

Víz és vizes oldatok ionizáló sugárzások hatására szabad gyökökre bomlanak. A kutatók többsége [1.-4.] feltételezi, hogy a szabad gyökök ionizált vízmolekulákból keletkeznek. A nagyenergiájú sugárzás kvantuma vízmolekulával ütközve elektront lök ki belőle és így pozitívan töltött ion keletkezik, amely az alábbiak szerint bomlik:



A kilökött σ^- -elektron vízmolekulákkal ütközve fokozatosan elveszíti energiáját és termikus elektronná alakul át. Ezt a vízmolekula befoghatja negatívan töltött ion keletkezésével:



Ezen vázlat szerint két gyök keletkezik a víz molekulájából egymástól elég nagy távolságra /Dall, Gray és Meredith [4] feltételezése szerint a gyökök közötti távolság 70 vízmolekula átmérőjével lehet egyenlő/.

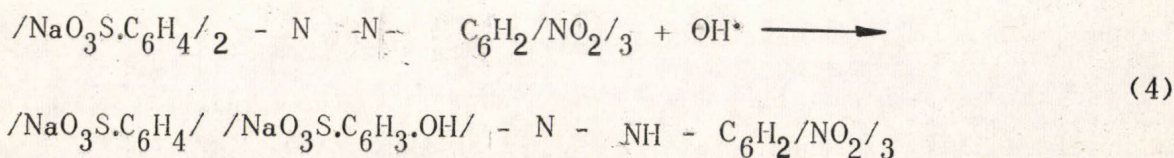
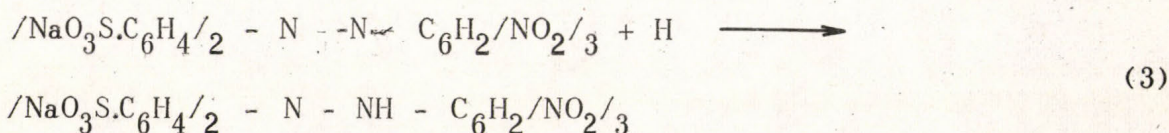
Ezen gyökök létezését közvetett módon a vízben oldott vegyületek kémiai változásának vizsgálata útján vagy pedig közvetlen módon bizonyították elektron

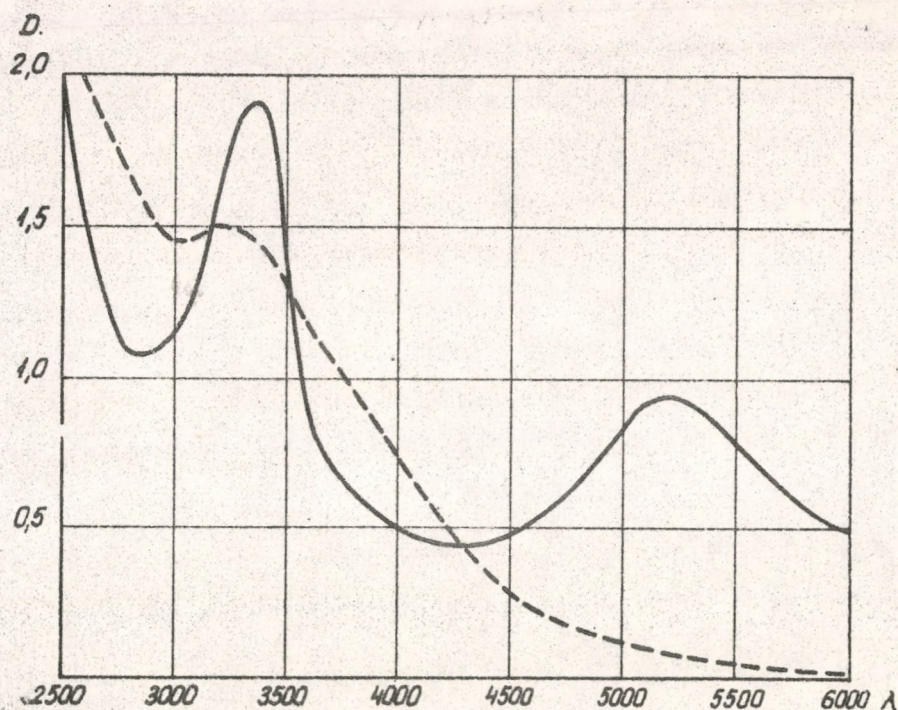
spin rezonancia spektruma segítségével. Legelterjedtebbek a kémiai módszerek, amelyek a víz radiolízis-termékeinek redukáló és oxidáló hatásán alapszanak. Szabad gyökök akceptoraiként kiterjedten szervetlen és szerves adalékanyagokat használnak fel. A hidrogén lekötésére elterjedten alkalmaznak nitrátokat [5., 6.], vas /III/-ionokat [7., 8.], négyértékű cériumionokat [9., 10.] stb. A hidroxil-csoportok jó akceptorának tartják a glükózt [11.], vas /II/-ionokat [12., 13.], háromértékű cériumionokat [14.], jodidokat [15., 16.] stb.

A reakció sugárhatáskémiai hozama erősen függ a kísérleti körülményektől, az akceptorok gyökökkel végbemenő reakciójának aktiválási energiájától, a közeg pH-jától, az akceptorok koncentrációjától, a dózissebességtől, a besugárzás időtartamától, stb. Egy sor akceptoros kísérletben sikerült állandó sugárhatáskémiai hozamot elérni közepes koncentrációkon $/10^{-4} - 10^{-1} \text{ mól/l}^{-1}/$, ami a víz radiolízis termékeinek teljes elfogyasztását jelentheti. Az ilyen akceptorok fogyási értéke 3-5 ekvivalens/100 eV értékek között ingadozik.

Szabad gyökök mennyiségének meghatározására munkánkban «ideális» szabad gyök akceptort használtunk, p,p'-diszulfó- α, α -difenil- β -pikril-hidrazil /SDPPH/ stabilis szabad gyököt, a jól ismert α, α -difenil- β -pikril-hidrazil szulfonált analógját. «Ideálisnak» nevezhető ez a gyök, mivel a rövid életű szabad gyökökkel történő reakciójának minimális az aktiválási energiája, jól oldódik vízben, jól meghatározható még igen kis koncentrációban is, stabilisak átalakulási termékei. Az SDPPH majdnem fekete színű apró kristályos por, oldatban intenzív lila színű, vízben és egyéb poláris oldószerekben nem dimerizálódik. Az SDPPH átalakulási termékei narancssárga színűek és gyakorlatilag nem zavarják az SDPPH koncentrációjának meghatározását a látható spektrumban, igen nagy átalakulási fokig /lásd 1. és 3. ábrát/.

Vizsgálatainkban abból a feltevésből indultunk ki, hogy SDPPH a víz radiolíziséből keletkező gyökökkel stöchiometrikusan reagál nem szelektíven;





1. ábra

p,p'-diszuldó- α,α -difenil- β -pikril-hidrazil /—/ és besugárzás hatására keletkezett termékeinek /-----/ elnyelési spektruma az ultrabolya és a látóható tartományban

Az SDPPH átalakulási termékeiről részletesebben lásd 17.

Jelen munkánk célja az volt, hogy a víz γ - és röntgensugárzással kiváltott radiolízisekor keletkező szabad gyökök mennyiségét meghatározzuk és vizsgáljuk különféle tényezők hatását /koncentráció, közeg, dózissebesség/ a folyamatra.

Kísérleti rész

Kísérleteinkben háromszor desztillált vízzel frissen készített SDPPH oldatokat használtunk. A stabilis szabad gyököt laboratóriumunkban kidolgozott módszer szerint állítottuk elő [18]. Koncentrációját kolorimetrikusan határoztuk meg SZF-4 típusú spektrofotométerrel 5200 Å-on 1 mm vastag üveg küvettában.

A koncentráció meghatározásoknál figyelembe vettük, hogy az SDPPH két molekula etanollal kristályosodik. A molekuláris extinkció koefficiense:

$$\epsilon = 11.500 \text{ l.mól}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad 5200 \text{ Å-nél.}$$

Sugárforrások

A kísérletek nagy részét magyar gyártmányú «Stabil-250» röntgenkészülékkel besugározva végeztük 15 mA és 200 kV-on. A dózissebességet a besugárzandó rendszernek a röntgencső ablakától való távolságával szabályoztuk 40.000 rad/óra és 3.000 rad/óra között.

Egy kísérleti szériát γ -sugárzással végeztünk el Co^{60} /60 curie/ forrás segítségével 40.000 rad/óra maximális dózissebességgel.

A dózimetriálásra Fricke-féle oldatot használtunk, a vas /III/-ion koncentrációját SZF-4-en mértük 3040 Å-ön. A vas /III/-ion sugárhatáskémiai hozama $G_{\text{Fe}^{3+}} = 15,6 \text{ mól/100 eV}$.

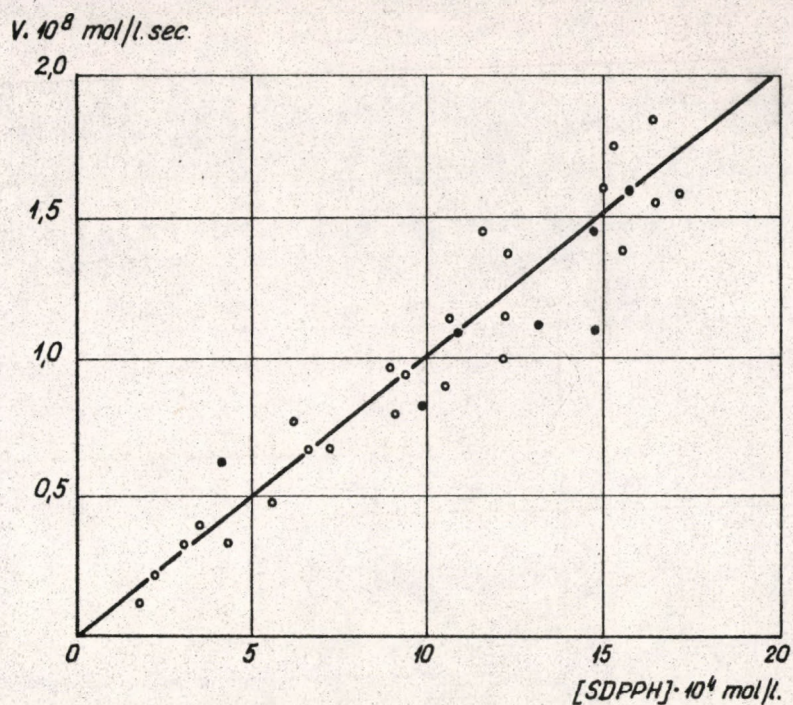
A hőmérséklet befolyásolja az SDPPH spontán bomlását, ezért a kísérleteket $25 \pm 0,1 \text{ C}^0$ -on, üvegampullákban végeztük. A besugárzás ideje - dózissebességtől függően - 30 vagy 60 perc volt.

A kísérletek legnagyobb részét levegő jelenlétében végeztük. Hogy ellenőrizzük az oxigénnek a radiolízis folyamatára kifejtett hatását, egy kísérleti szériát vákuumban 3-4-szeres kifagyasztás után leforrasztott ampullákban hajtottunk végre.

Az SDPPH spontán bomlásának /lásd 2.sz. ábra/ figyelembevétele céljából a besugárzott kísérlettel egyidejűleg vakpróbát is készítettünk azonos körülmények között és az összes eredményt ennek megfelelően korrigáltuk.

A 3.sz. ábrán láthatók a stabilis szabad gyök $2,60 \cdot 10^{-4} \text{ mól/l}$ koncentrációjú oldatának besugárzásakor az idő függvényében kapott eredmények.

Látható az adatokból, hogy az SDPPH koncentrációja lineárisan csökken és csak 60 perc után jelenik meg elhajlás a görbén, amely a hidrazinok keletkezésének felel meg. Az SDPPH 125-130 perc alatt besugárzás hatására teljesen elfogy. Minden valószínűség szerint a keletkezett hidrazinok stabilis termékek, amelyek nem változnak sugárzás hatására. Ezt a 130 perces besugárzás után mért optikai sűrűség állandósága bizonyítja.

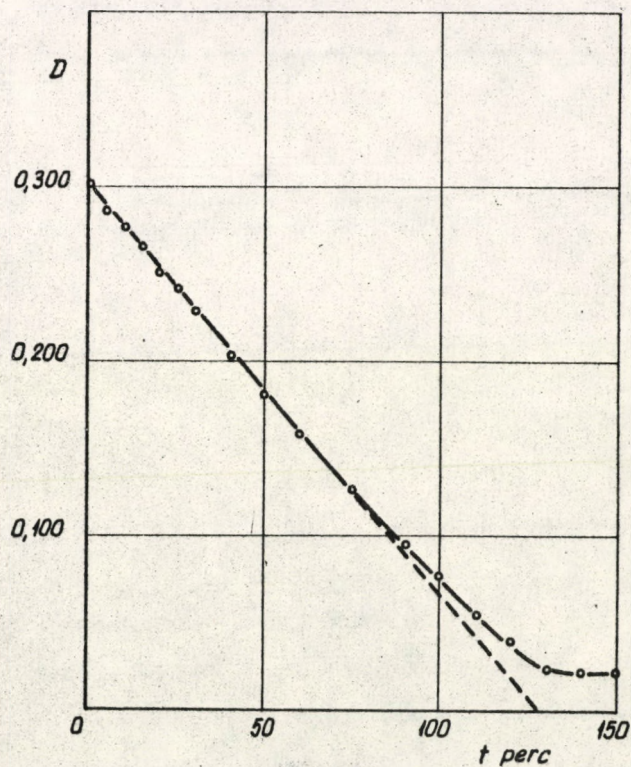


2. ábra

Az SDPPH önbomlási sebességének függése a kiindulási koncentrációtól 25° C-nál;

o - levegő jelenlétében,

• - vákuumban

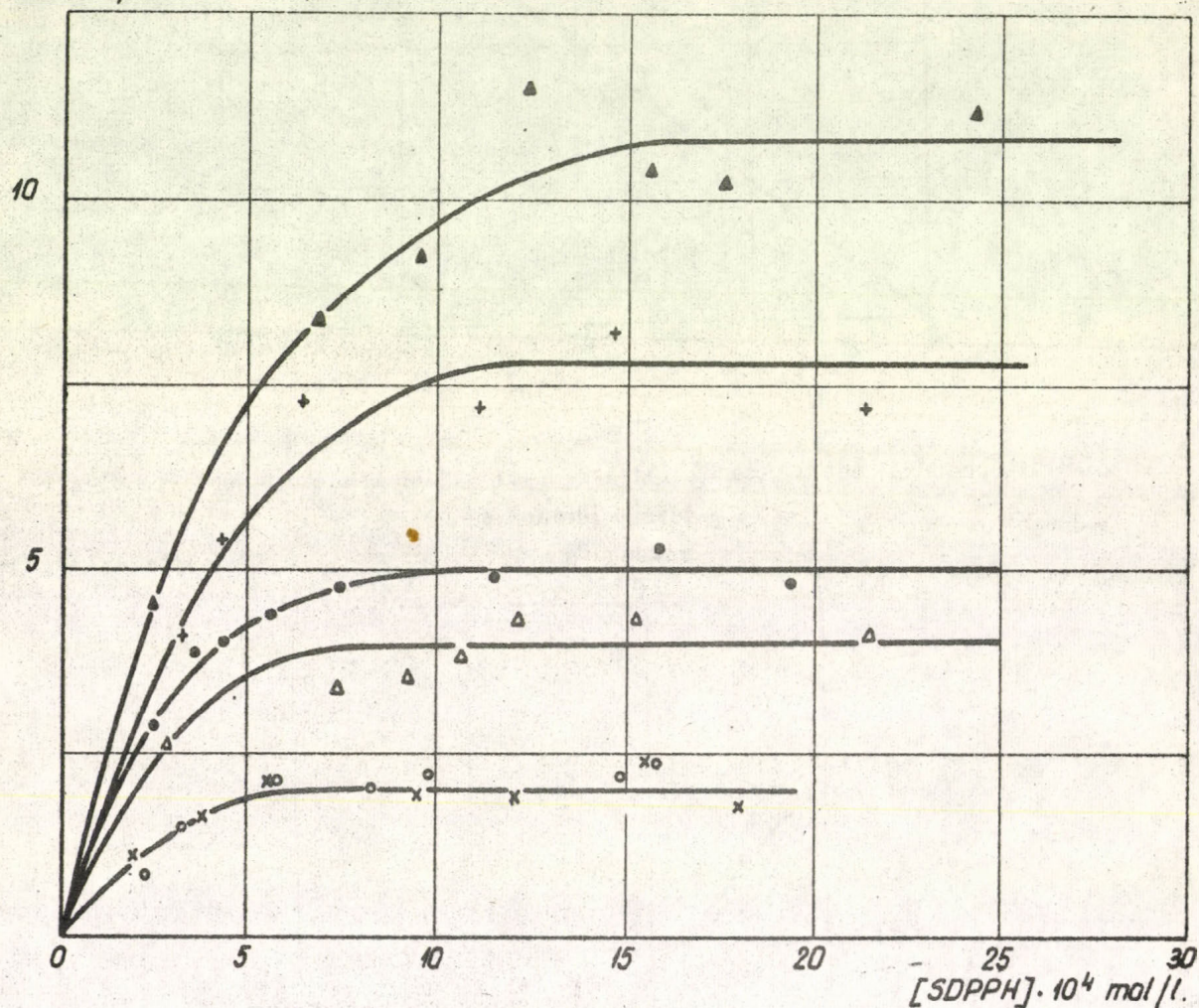


3. ábra

SDPPH oldat optikai sűrűségének változása a besugárzási idő függvényében 14.000 rad/óra dózissebességnél

Méréseinket a lineáris szakaszon végeztük, jóval az elhajlás megjelenése előtt. Korrekciót a hidrazin miatt nem alkalmaztunk. A 4.sz. ábrán látható az SDPPH elfogyásának sebessége a kiindulási koncentráció és különböző dózisebesség /6.000 rad/órától 40.000 rad/órátg/ függvényében.

$V \cdot 10^8 \text{ mol./l. sec.}$



4. ábra

SDPPH fogyasztási sebességének függése a kiindulási koncentrációtól különböző dózisebességnél:

- x - 6.500 rad/óra ; vákuumban
- o - 6.500 rad/óra ; levegő jelenlétében
- Δ - 14.000 rad/óra ; " "
- - 17.700 rad/óra ; " "
- + - 27.000 rad/óra ; " "
- Δ - 38.200 rad/óra ; " "

A kísérleteket röntgensugárzással végeztük. Az ábrából látható, hogy az SDPPH kiindulási koncentrációjának növekedésével elfogyási sebessége adott dózissebességen először majdnem lineárisan nő, majd nagyobb koncentrációkon függetlenné válik a kiindulási koncentrációtól. Minél nagyobb a dózissebesség, annál nagyobb SDPPH koncentráción figyelhető csak meg a görbék vízszintes szakasza. Ezen részek fizikai értelme az, hogy az SDPPH elfogyása állandóvá és függetlenné válik a növekvő koncentrációtól, azaz olyan szakaszba lépünk, ahol a radioliziskor keletkező összes gyököket «elfogja» a stabilis szabad gyök. A dózissebesség növelésével megnő a H^{\bullet} és HO^{\bullet} szabad gyökök mennyisége és ezért természetesen teljes «elfogásuk» csak nagyobb SDPPH koncentrációnál következik be. Az elfogyási sebesség - koncentráció összefüggést ábrázoló görbén a párhuzamos szakasz az ún. «kritikus koncentrációnak» felel meg. Ezt a fogalmat a sugárhatáskémiába Chapiro A. vezette be, kloroform radiolízisének α, α -difenil- β -pikril-hidrazillal végzett vizsgálatával kapcsolatban [19].

A 4.sz. ábrán az is látszik, hogy a SDPPH elfogyása független a rendszerben jelenlevő oxigéntől. A kísérleti hibákon belül egy görbén fekszenek a 6.500 rad/óra dózissebességen vákuumban és levegő jelenlétében kapott pontok. A bemutatott görbékből levonható az a következtetés, hogy az SDPPH-nak nincs szenzibilizáló hatása a víz radiolízisére, mivel ellenkező esetben a koncentráció növekedésével az SDPPH fogyási sebességének is növekednie kellett volna.

Az 1.sz. táblázat tartalmazza a kritikus koncentrációk felett különböző dózissebességeken kapott $G_{/-SDPPH/}$ értékeket.

1. táblázat

$G_{/-SDPPH/}$ értékek különböző dózissebességnél a kritikus koncentráció feletti tartományban

Dózissebesség rad/óra	$G_{/-SDPPH/}$ molekula/100 eV
6.500	10.07
14.000	9.96
17.700	9.60
27.000	10.02
38.200	9.74
	Átlag: 9.88

Az 1.sz. táblázatból látható, hogy az átlagos $G_{/-SDPPH/}$ érték = 9,88 molekula/ 100 eV. A következő egyenletből kiszámítható a $G_{/-H_2O/}$ hozam, figyelembe véve, hogy az SDPPH nem-szelektíven reagál mindkét gyökkel.

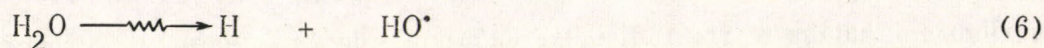
$$G_{/-SDPPH/} = G_{/H/} + G_{/OH/} = 2G_{/-H_2O/} \quad (5)$$

vagyis $G_{/-H_2O/} = 4,94$ molekula/100 eV.

Az eredmények értékelése

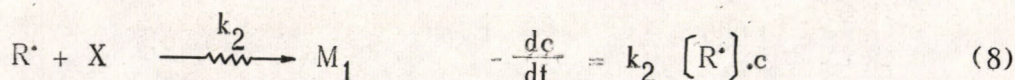
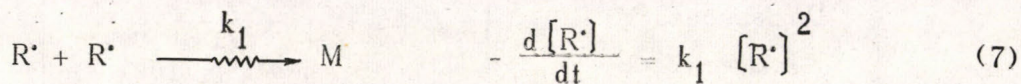
A kapott eredmények értelmezésére abból a feltetelezésből indultunk ki, hogy az SDPPH nem-szelektíven, sztöchiometrikus arányban reagál a sugárzás hatására keletkező összes gyökökkel. Ezt később kísérleti uton is bizonyítottuk [20].

Eredményeink magyarázatára Dainton F.S. és Miller N. [21] által vizes oldatok radiolízisének, valamint Chapiro A. és munkatársai [19] által hig kloroformos oldatok radiolízisének leírására használt kinetikai szkémát használtuk fel. Sugárzás hatására a vízmolekula két szabad gyökre bomlik:



A számítás egyszerűsítésére a két szabad gyök reakcióképességét egyformának vették. Egységnyi idő alatt egységnyi térfogatban D dózissebesség mellett a keletkező szabad gyökök száma $2GD$, ahol G a víz sugárhatáskémiai hozama $G_{/-H_2O/}$, azaz 100 eV elnyelt energia hatására elbomló molekulák száma.

Ha a besugárzandó oldatba valamilyen akceptort teszünk /pl. stabilis szabad gyököt, -X-et, amelynek koncentrációja c /, akkor a képződő szabad gyökök a következő reakciók szerint tűnnek el $/R \cdot = H \cdot$ vagy $OH \cdot$ /:



Stacionárius állapotban

$$2GD = k_1 [R \cdot]^2 + k_2 [R \cdot] \cdot c \quad (9)$$

Az egyenletet $[R^*]$ -re kifejtve kapjuk:

$$[R^*] = -\frac{1}{2} \frac{k_2}{k_1} c \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8GD \cdot k_1}{k_2^2} \cdot \frac{1}{c^2}} \right] \quad (10)$$

SDPPH elfogyási sebessége:

$$-\frac{dc}{dt} = k_2 [R^*] c = -\frac{1}{2} \frac{k_2^2}{k_1} c^2 \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8GDk_1}{k_2^2} \cdot \frac{1}{c^2}} \right] \quad (11)$$

$$\text{Ha} \quad \frac{k_2}{\sqrt{k_1}} = K \quad (12)$$

akkor a (11) egyenlet az alábbi módon írható fel:

$$-\frac{dc}{dt} = -\frac{1}{2} K^2 c^2 \left[1 - \sqrt{1 + \frac{8GD}{K^2 c^2}} \right] \quad (13)$$

SDPPH hig oldatai esetében a (13) egyenletet a következőképpen lehet egyszerűsíteni:

$$1 - \sqrt{1 + \frac{8GD}{K^2 c^2}} \approx -\sqrt{\frac{8GD}{K^2 c^2}} \quad (14)$$

és akkor

$$-\frac{dc}{dt} = Kc \sqrt{2GD} \quad (15)$$

azaz hig oldatokban a stabilis szabad gyök elfogyási sebessége arányos a koncentrációjával.

Koncentrált oldatok esetében a négyzetgyök alatti kifejezés (13) egyszerűsíthető

$$\sqrt{1 + \frac{8GD}{K^2 c^2}} \approx 1 + \frac{4GD}{K^2 c^2} \quad (16)$$

és az SDPPH elfogyási sebessége egyenlő lesz

$$-\frac{dc}{dt} \approx 2GD \quad (17)$$

azaz független a stabilis szabad gyök koncentrációjától és egyenlő a vízből történő gyökképződés sebességével. /Párhuzamos vízszintes szakaszok a 4.sz. ábrán/.

A (17) egyenletből kiszámítható a $G_{/-H_2O/}$ ismert dózissebesség esetén. Ezenkívül az egyenletből látható, hogy a sugárhatáskémiai tényező meghatározásához

a reakció körülményeit úgy kell megválasztani, hogy az SDPPH elfogyási sebessége független legyen a koncentrációtól. A (15) és (17) egyenletekből kiszámítható a «K» értéke. Integrálva (15) -t kapjuk

$$\ln \frac{c_0}{c} = Kt \sqrt{2GD} \quad (18)$$

amelyből

$$K = \frac{2,303}{t \sqrt{2GD}} \cdot \log \frac{c_0}{c} \quad (19)$$

Egyszerűbben határozható meg a «K» értéke grafikus úton az SDPPH elfogyási sebességét a koncentráció függvényében ábrázoló görbe kezdeti szakaszához húzott érintő iránytangenséből. A «K» állandó értékeit a 2.sz. táblázatban foglaltuk össze /a G_{-H_2O} értékét kereken 5 mól/100 eV-nak vettük./

2. táblázat

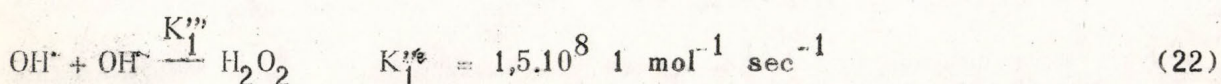
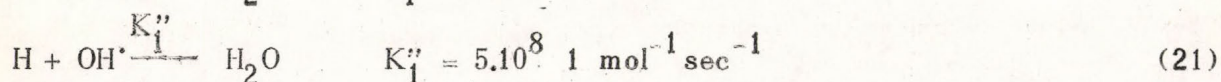
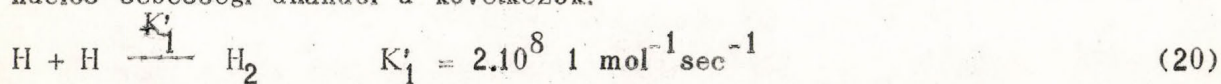
A «K» állandó értéke különböző dózissebességeknél az SDPPH kritikus koncentrációja alatti tartományban

N ^o	V 10 ⁸ mol/l.s	[c] SDPPH 10 ⁴ mol/l	D rad/ml.óra	$\sqrt{2GD} \cdot 10^4$ mol ^{1/2} / 1 ^{1/2} s ^{1/2}	$\frac{k_2}{\sqrt{k_1}}$ 1 ^{1/2} /mol ^{1/2} s ^{1/2}
1	5	2,3	38,200	3,27	0,58
2	4	2,6	27,000	2,79	0,55
3	3,5	2,7	17,700	2,21	0,59
4	3,0	2,5	14,000	2,00	0,60
5	2,0	2,4	6,500	1,415	0,59

Átlag

0,58

Ferradini Ch. szerint [22] a szabad gyökök kombinációs és rekombinációs sebességi állandói a következők:

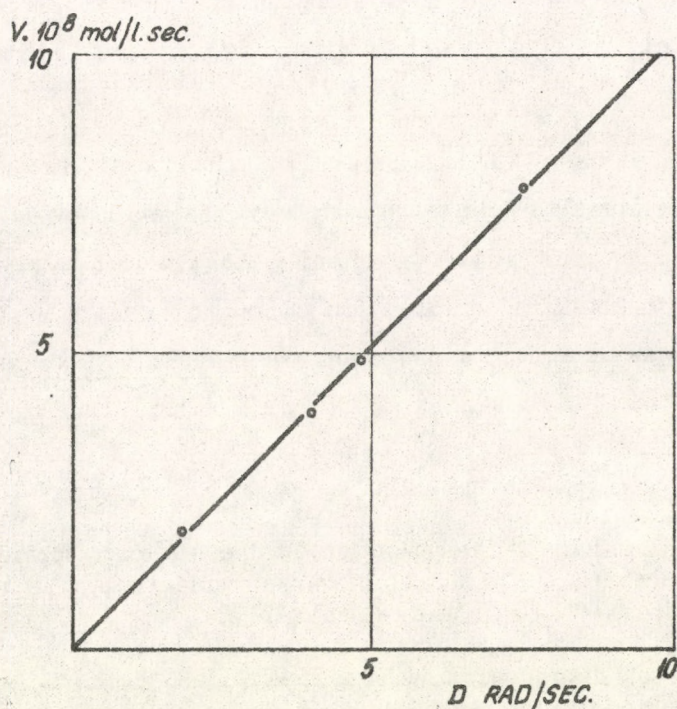


Egyszerűség kedvéért számításainkban elfogadtuk, hogy a két gyök reakcióképessége egyforma. Nem okoz nagy hibát, ha mindhárom reakció esetén az átlagos $2,8 \cdot 10^8 \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ sebességi állandóval számolunk.

A (12) egyenletből kiszámítható k_2 , vagyis az SDPPH és szabad gyökök között lejátszódó reakció sebességi állandója, értéke:

$$k_2 = K \sqrt{k_1} = 0,58 \sqrt{1,8 \cdot 10^8} = 9,7 \cdot 10^3 \text{ l. mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

A (17) egyenletből következik, hogy az SDPPH kritikus koncentrációjának elértekor elfogyási sebessége arányos a dózissebességgel és független a kiindulási koncentrációtól. Az 5.sz. grafikonon láthatók az ezt az összefüggést megerősítő kísérleti adatok.



5. ábra

SDPPH fogyási sebessége a dózissebesség függvényében
a kritikus koncentráció felett

Az SDPPH így kapott sugárhatáskémiai tényezője 5 molekula víz elbomlásának felel meg 100 eV elnyelt energiára számítva. Ha feltételezzük, hogy egy ionpár keletkezéséhez könnyű sugárzások esetében 32,5 eV szükséges, akkor 100 eV energia elnyelésekor alig több mint 3 vízmolekula bomlik el. A mi vizsgálataink esetében az SDPPH-al reakcióba lépő gyökök száma nagyobb hatnál. Ez arról tanuskodik, hogy a reakcióban résztvesznek gerjesztett molekulákból keletkező gyökök is.

A kísérletek bizonyossága szerint az SDPPH fogyása nem függ az oxigén jelenlététől. Ennek valószínű oka az, hogy HO_2^\bullet gyök keletkezik, amely SDPPH-al reagál a H atom «helyett», nem változtatva a gyökök számát.

Korábban rámutattunk arra [17], hogy az SDPPH elfogyási sebessége γ - és 200 kV energiájú röntgen-sugarakkal besugározva nem függ a sugárzás fajtájától és egyazon dózissebességeken egyenlő.

A gyökök keletkezésének pontos mechanizmusát az SDPPH jelenlétében adagolt specifikus gyök-akceptorok hatásának, valamint a keletkező molekuláris termékeknek alapos tanulmányozása után lesz lehetséges megállapítani. Amint a 4.sz. ábrából látható, ha igaz feltételezésünk a teljes gyök- «befogásról» a kritikus koncentráció utáni területen, akkor ezen a területen nem keletkezhetnek H_2 , H_2O_2 és O_2 molekuláris termékek, ha azok valóban H és HO^\bullet gyökök kölcsönös kombinációjának termékei.

Befejezésül kellemes kötelességünknek tartjuk köszönetünket kifejezni Chapiro A.-nak, amiért lehetővé tette a munka egy részének elvégzését bellevuei laboratóriumában és a hasznos vitákért, valamint Nagy Ferencnek, a kémiai tudományok doktorának, a kinetikai adatok feldolgozásában nyújtott segítségével, Dobó Jánosnak szíves segítségével a kísérleti eredmények értékelésében.

Summary

The direct quantitative determination of the radicals formed by the radiolysis of water is described, using stable free radical /p,p'-disulpho- α,α -diphenyl- β -picrylhydrazyl/ SDPPH as a scavenger.

The velocity of disappearance of SDPPH was examined depending on the dose-rate, initial concentration, etc.

The G value was found to be 9,88 mol/100 eV in the case of critical concentration of SDPPH, from which $G_{/-\text{H}_2\text{O}/}$ was calculated 5 mol/100 eV. The kinetic of the radiolysis is described too.

Irodalom

1. Weiss, J.: Nature, 153, 748 /1944/; Trans.Farad.Soc., 43, 314 /1947/
2. Lea, D.E.: Brit.J.Radiology, Suppl. NI, 59, /1947/
3. Laidler, K.: J.Chem.Phys. 22, 1740 /1954/
4. Dall, W.M., Gray, L.N., Meredith, W.J.: Phil.Trans.Roy.Soc., London, A, 242, 33 /1949/

5. Sarpatij, V.A., Orehov, V.D., Proszkurnyin, M.A.: DAN SSSR, 122, 852 /1958/
6. Bah, N.A., Medvedovszkij, V.A., Revina, A.A., Bityukov, B.D.:
Труды 1-го Всесоюзного совещания по радиационной химии,
Москва, Изд. АН СССР, 1958, 45.
7. Rigg, T., Stein, G., Weiss, J.: Proc.Roy.Soc.A, 211, 375 /1952/
8. Subin, V.N., Dolin, P.I.: ДАН СССР, 125, 1298 /1959/.
9. Barr, N.F., Schuller, R.H.: Rad.Res., 5, 468 /1956/
10. Lefort, M.: J.Chim.Phys., 54, 782 /1957/
11. Orehov, V.D., Tsernova, A.I., Proszkurnyin, M.A.:
Сборник работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, 91.
12. Fricke, H., Hart, E.: J.Chem.Phys. 3, 60 /1953/
13. Le Bail, H., Sutton, J.: J.Chim.Phys., 53, 430 /1956/
14. Haissinsky, M., Lefort, M.: J.Chim.Phys., 48, 369 /1951/
15. Lefort, M.: J.Chim.phys., 47, 776 /1950/
16. Botár L., Safarik I.: Acta Chim.Hung. 34, 377 /1962/
17. Putirszkája, G.V., Tsernova, A.I., Matus I.: Acta Chim.Hung., 21, 289 /1959/
18. Putirszkája, G.V.: A Magyar Tud.Akad. KKKI Közleményei, 3, 143 /1959/
19. Chapiro, A., Boag, J.W., Ebert, M., Gray, L.H.: J.Chim.Phys. 50, N 9, 468
/1953/
20. Putirszkája, G.V., Matus I.: Acta Chim.Hung. /Sajtó alatt/
21. Dainton, F.S., Miller, N.: Proc.Int.Congr.Pure Appl.Chem., London, 1947,I,77.
22. Ferradini, Ch.: «Kinetic behavior of the radiolysis products of water».
Advances in Inorg.Chem and Radiochemistry. /Academic Press Inc. New York,
1961. III, 199.

Érkezett 1963. április 10.

KKKI Közl. 8. sz. 1963.

TERNER KATIONRENDSZER IONCSERÉS EGYENSULYÁNAK VIZSGÁLATA KÜLÖNBÖZŐ ALKOHOL-VIZ ELEGYEKBEN

Lengyel Tamás

Összefoglalás

Vizsgálatokat folytattunk terner ioncserés egyensúly meghatározására alkohol-víz és alkoholos közegben. Megállapítottuk, hogy ez egyensúlyra vonatkozó tömeghatástört az alkohol-koncentrációval növekszik; a kapott egyensúlyi értékek a YAMABE és SATO által javasolt ábrázolás szerint egyenessel jellemezhetők. Vizsgálataink során megállapítottuk a különböző alkohol-koncentrációkat jellemző egyeneselek egyenletének konstansait.

Bevezetés

Egyik előző közleményünkben [1] beszámoltunk a Cs-Na-H rendszer vizes oldatának $p_c = 3,0$ ionkoncentrációnál beálló egyensúlyára vonatkozó kísérleteinkről. A kísérleti eredményekből kitűnt, hogy az adott ionkoncentrációnál a terner egyensúly a biner alrendszerekre vonatkozó egyensúlyoknak megfelelően alakul ki, azonban a mólörtékekben bemutatott változások az aránylag nagy RF értékek miatt kismértékűek.

Az irodalmi közlések szerint [2, 3, 4] nem-vizes oldószerben az ioncserélő egyensúlyok szelektivitási faktora a vizes rendszerekhez képest növekszik. Jelen közleményben az ioncserés egyensulynak különböző alkoholok és víz elegyeiben és tiszta metanolos közegben végbemenő változásának rendszeres vizsgálatára vonatkozó kísérletekről számolunk be.

Kísérleti körülmények

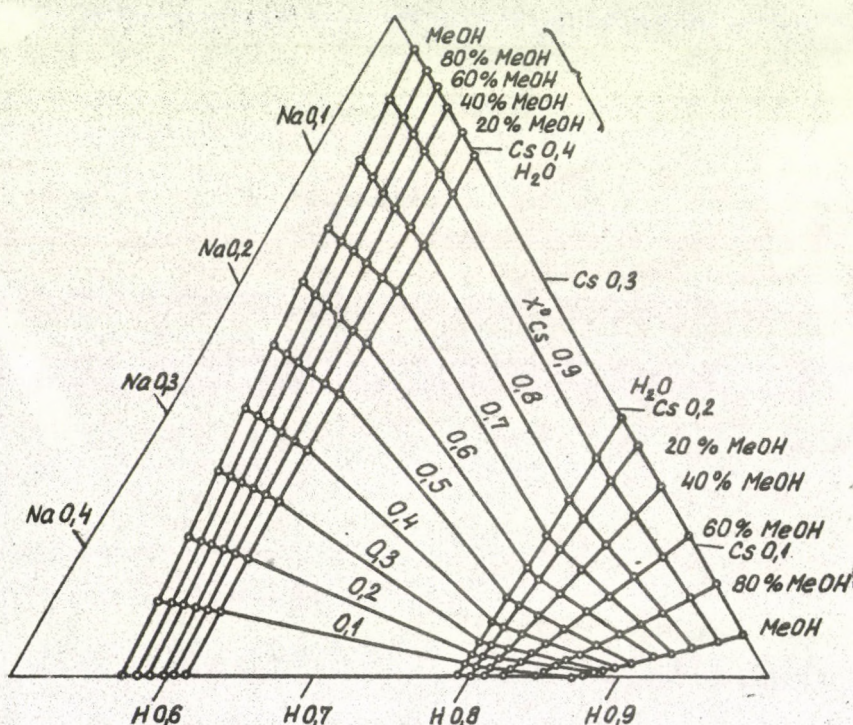
A kísérletekhez az előzőekben ismertetett anyagokat használtuk fel, és a kísérleti körülmények is megegyeztek az előző közleményekben ismertetettekkel, csupán az össz-ion koncentrációt választottuk a fajlagosan nagyobb változások érdekében $p_c = 2,0$ -nak; az oldószer összetételét a kísérleteknek megfelelően háromszor desztillált víz és a megfelelő p.a. alkohol elegyítésével változtattuk.

A gyanta kapacitása az alkoholos közegben lényegesen nem változik, azonban az egyensúly eléréséhez szükséges idő megnő. A kísérleti idő rövidítése érdekében a gyantának metanolban, ill. a megfelelő keverék-oldószerben való hossz-

szabb ideig történő előzetes duzzasztása mutatkozott szükségesnek, azonban az egyensúly beállása még az ilyen módon előkészített gyantával is mintegy 20 órát vett igénybe.

Kísérleti eredmények

Első kísérletsorozatunkban a H-formájú Dowex-50 WX 8 gyantával különböző Cs-Na arányú kiindulási oldat-összetételeknél beálló terner egyensúlyok kialakulását vizsgáltuk az oldatfázis metanol-koncentrációjának változtatásával. A kapott eredményeket az 1. ábrán bemutatott Gibbs-diagramon ábrázoltuk, amely a teljes terner diagramnak egy kinagyított sarkát képezi.



1. ábra

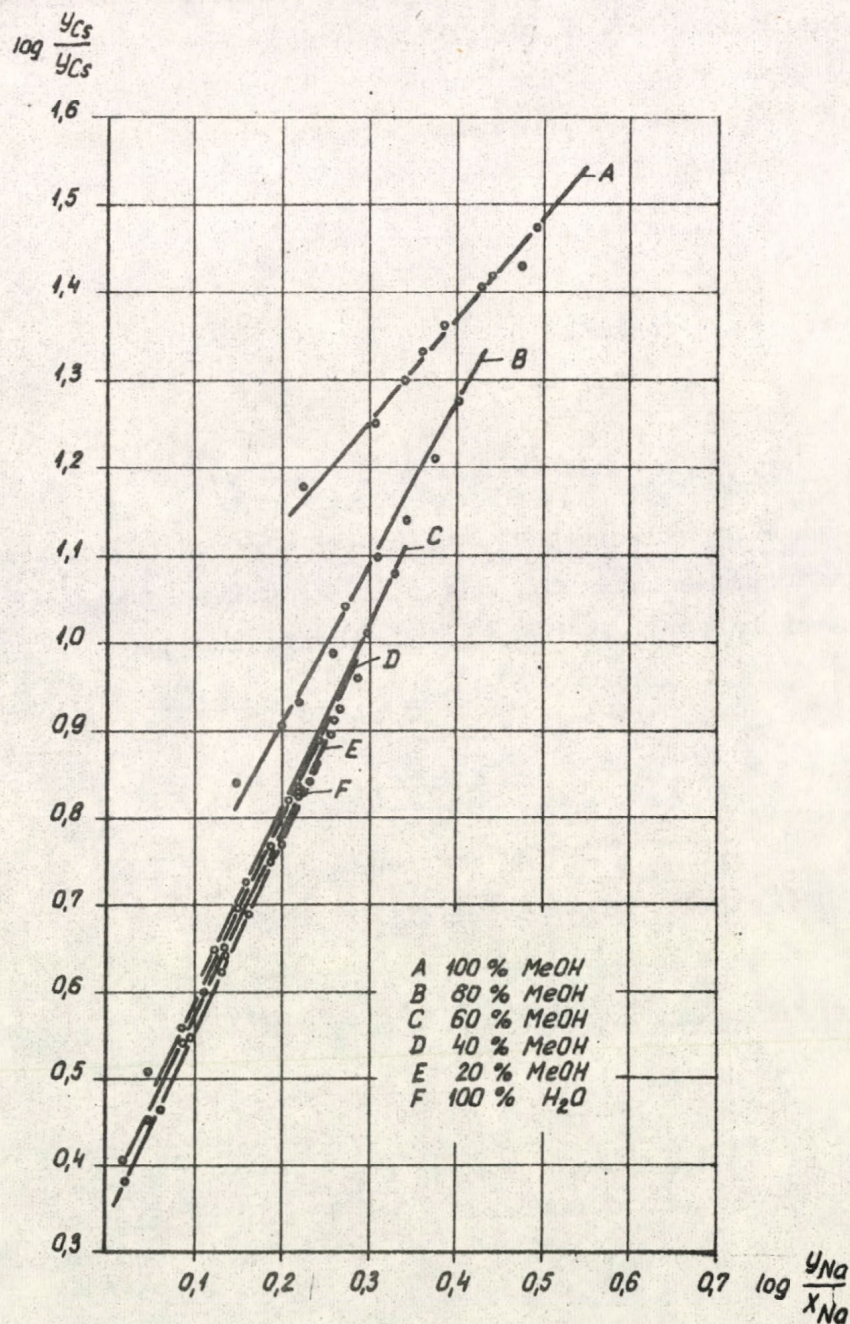
Összefüggések a Cs és Na kiindulási és egyensúlyi koncentrációjuk között a Cs-Na-H rendszerben különböző metanol-koncentrációk esetén

Az ábrából kitűnik, hogy a metanol-koncentráció növekedésével a Cs-ra vonatkozó szelektivitás növekszik, különösen a nagyobb metanol-koncentrációnál. Az eredmények korrelációjának szemléltetésére, ill. az áttekinthetőség növelésére a terner egyensúly Cs-Na «rendszer»-ére vonatkozó értékeket a YAMABE és SATO által ajánlott [5]

$$\log \frac{y_{Cs}}{x_{Cs}} \quad \text{---} \quad \log \frac{y_{Na}}{x_{Na}}$$

összefüggésében is ábrázoltuk, mikoris - konzisztens adatok esetén - egyenest kell kapni.

A 2. ábrán bemutatott eredmények megfelelnek e várakozásnak.



2. ábra

Összefüggések az egyensúlyi molfrtek hányadosának logaritmusai között a Cs-Na-H rendszerben

Figyelemreméltó, hogy a különböző metanol-koncentrációkból kiadódó vonalsereg egy pontban találkozik; az oldószer elegyeket jellemző pontok a tiszta víz és a tiszta metanolhoz tartozó egyenesek között helyezkednek el. A metszéspont a rendszerre vonatkozó szelektivitásról ad felvilágosítást; nyilvánvaló, hogy az adott diagramon minél magasabban helyezkedik el a metszéspont, annál nagyobb az oldószer hatásának tulajdonítható szelektivitás-növekedés, azaz annál nagyobb a tömeghatástört, ill. egyensúlyi állandó értéke. Szembetűnő az is, hogy 60 % metanol-koncentrációig az értékek igen közel esnek egymáshoz, és csak ennél nagyobb koncentrációnál mutatkozik jelentősebb szelektivitás-emelkedés.

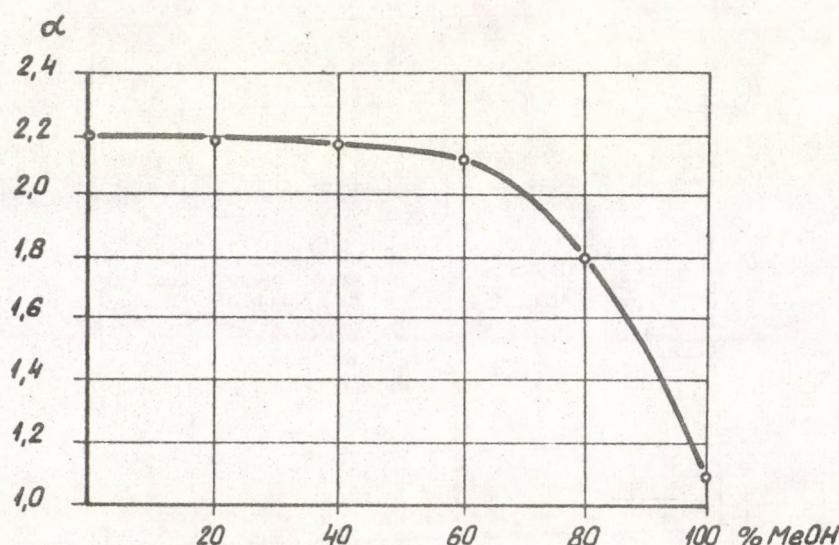
A vonalsereg a

$$\log \frac{y_{Cs}}{x_{Cs}} = \alpha \log \frac{y_{Na}}{x_{Na}} + \log \beta \quad (1)$$

ill. átrendezve, és K-ra kifejezve

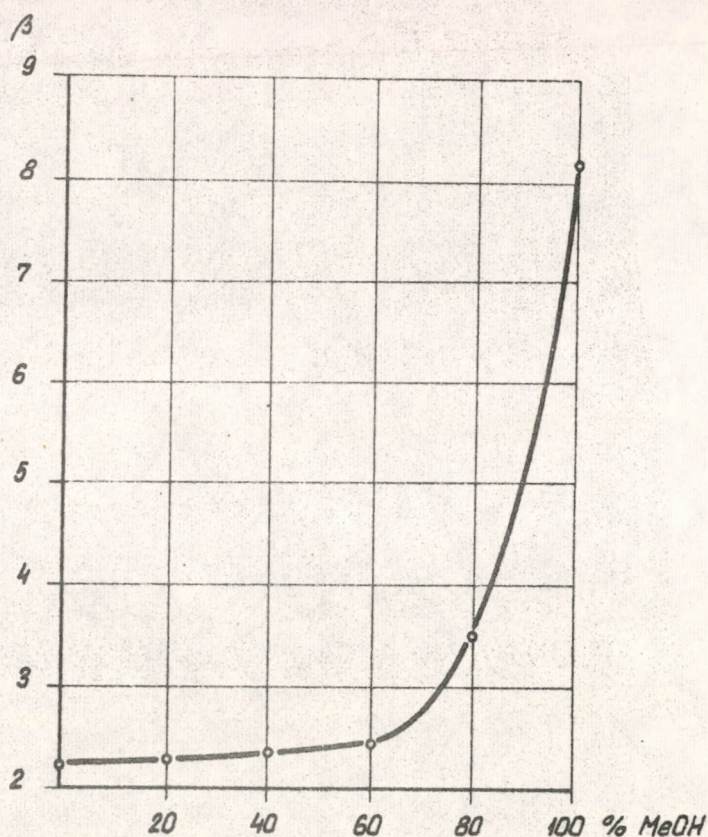
$$K = \beta \left(\frac{y_{Na}}{x_{Na}} \right)^{-1} \quad (2)$$

egyenlet értelmében lényegében a pszeudobíner egyensúly tömeghatástörtjének összetétel-szerinti változását adja meg; a két empirikus konstansnak a metanol-koncentrációval való változását a 3. és 4. ábra mutatja be.



3. ábra

Az 1. és 2. egyenlet α konstansának változása a metanol-koncentrációval



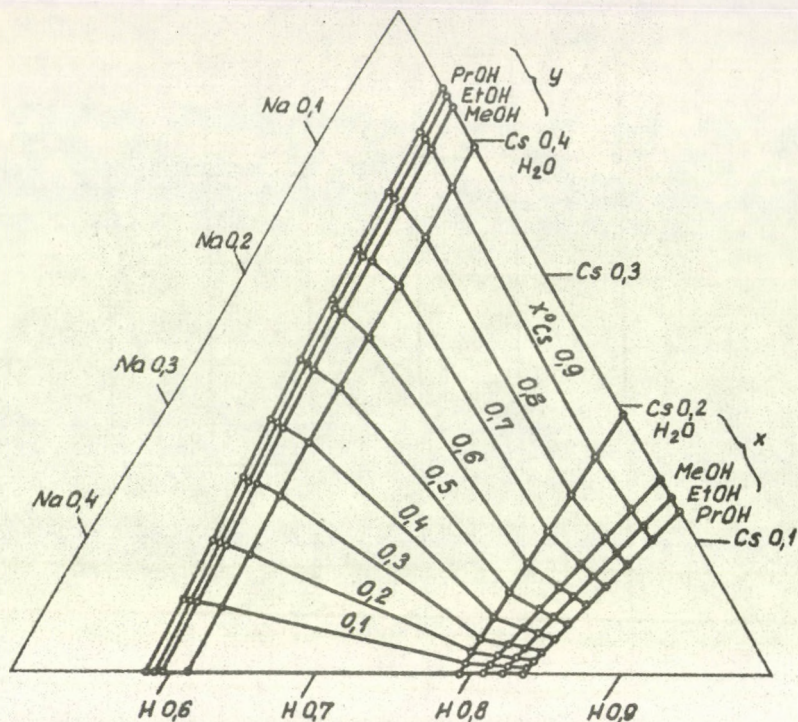
4. ábra

Az 1. és 2. egyenlet β konstansának változása a metanol koncentrációval

A görbék a szokványos empirikus egyenletekkel nem írhatók le, mert az egyenes és az exponenciális szakasz élesen elkülönül.

A második kísérletsorozat a különböző alkoholok vizes elegyében beálló egyensúlyok meghatározására irányult. A korlátozott oldhatóságok miatt butanol már nem volt felhasználható, és a többi alkohol esetében is csupán 40 %-os koncentrációt alkalmazhattunk. A kísérleti eredményeket az 5. ábrán mutatjuk be.

Az ábrából kitűnik, hogy az alkohol C-atomozásával a szelektivitás kis mértékben növekszik; nyilvánvalóan itt is a tiszta alkoholok lennének előnyösebbek, azonban ezek alkalmazásának az oldhatóságok alakulása az adott ionkoncentrációnál határt szab. Minthogy 40 % alkohol-koncentrációnál a szelektivitás, ill. a tömeghatástört a vizes rendszerhez képest lényegesen nem növekszik, a 2. ábrával analóg diagram szerkesztése nem látszott érdekesnek, mert éles metaszéspont a közel párhuzamos egyenesek esetén nem várható.



5. ábra

Összefüggések a Cs és Na kiindulási és egyensúlyi koncentrációi között a Cs-Na-H rendszerben különböző alkoholok 40 %-os vizes oldatában

Alkalmazott jelölések

x_A^0	«A» komponens molfrakciója a kiindulási oldatban
x_A	«A» komponens molfrakciója az oldatban az egyensúly elérése után
y_A	«A» komponens molfrakciója a gyantafázisban az egyensúly elérése után
K	egyensúlyi tömeghatástört
α	az 1. és 2. egyenlet konstansa
β	az 1. és 2. egyenlet konstansa

Summary

Investigations were carried out to determine ternary equilibrium data in alcohol-water mixtures and in pure alcoholic medium. It has been found that the equilibrium mass action quotient increases with the alcohol content; the equilibrium values plotted in the manner suggested by YAMABE and SATO give straight lines. The constants of the equations representing the lines corresponding to the different alcohol-concentrations have been computed.

Irodalom

1. Jász Á. és Lengyel T.: Acta Chim. Hung. I. közlés alatt
2. Wiegner G. és Jenny H.: Kolloid Z. 42, 268 /1927/
3. Kressman T.R.E. és Kitchener J.A.: J. Chem. Soc. 1211 /1949/
4. Gable R.W. és Strobel H.A.: J.Phys.Chem. 60, 513 /1956/
5. Yamabe T. és Sato S.: J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 54, 183 /1951/

Érkezett 1962. március 16.

KKKI Közl. 8. sz. 1963.

EZÜSTOXIDOK ÉS EZÜST IONOKAT TARTALMAZÓ OLDAT KÖZÖTT VÉGBEMENŐ FOLYAMATOK

Palágyi Tivadar

Összefoglalás

¹¹⁰Ag ionokat tartalmazó ezüstnitrát oldatban vizsgáltuk a háromféle oxidációs fokú ezüstoxid által felvett aktivitás mértékét, valamint a határfelületen végbemenő folyamatokat. Log (1 - Θ) - t diagramok segítségével sikerült a kicserélődési reakciót több részfolyamatra bontani. Megállapítottuk, hogy az adszorpciónak tulajdonítható első, gyors részfolyamat hőfokfüggése a második, lassabb részfolyamatéval ellentétes. Az első folyamat a két fázis közötti aktivitáskiegyenlítődést segíti elő, míg a második teljessé teszi a kicserélődést.

Korábbi vizsgálatok [1-6] során megállapítást nyert, hogy a szilárd és folyadékfázisok határfelületén végbemenő kicserélődési folyamat összetett jelenség, amelyet elsősorban a folyadékfázisban végbemenő diffúzió, a szilárd felületen bekövetkező ionadszorpció és kicserélődési reakció, valamint a szilárd fázisban végbemenő diffúzió befolyásol.

E folyamatok természetének közelebbi felderítése céljából különböző oxidációs fokú ezüstoxidokat használtunk fel, és izotópos nyomjelző módszerrel vizsgáltuk, hogy a kicserélődési reakció egyes részfolyamatai milyen mértékben járulnak hozzá a teljes folyamat lejátszódásához. Vizsgálataink egyuttal azt is célozták, hogy segítségükkel közvetve adatokat kapjunk a mindmáig ismeretlen kristályrácsú ezüst (III)-oxid szerkezetvizsgálatához.

Kísérleti rész

Vizsgálatainkhoz háromféle ezüstoxidot: ezüst(I)-oxidot (Ag_2O), ezüst(II)-oxidot (AgO) és ezüst(III)-oxidot (Ag_2O_3) használtunk. Ezek az alábbi módszerrel készültek:

a/ Az ezüst(I)-oxidot 20 %-os ezüstnitrát oldat és 15 %-os káliumhidroxid oldat reagáltatása útján készítettük, a kapott csapadék mosása, szűrése és szárítása után.

b/ Az ezüst(III)-oxidot telített káliumperszulfát oldat és ezüstnitrátot sztöchiometrikus arányban tartalmazó oldat összeöntése, majd a kapott csapadék mosása, szűrése és szárítása után állítottuk elő.

c/ Az ezüst(III)-oxid hidrogén-fluoridot és ezüst(I)-fluoridot tartalmazó oldat 1 A/dm^2 áramsűrűséggel platina elektródok között végzett anódikus oxidációja, a kapott termék mosása és szárítása után készült.

A kísérleteket olyan módon végeztük, hogy az ezüstoxidokból cm^2 -enként 6400 nyílást tartalmazó (DIN 80-as) szitán átszítált, azonos mólnyi (3 millimól) mennyiségeket mértünk be, $50 \text{ ml } 10^{-3} \text{ n AgNO}_3$ -oldatba.

A vizsgálatokat 100 ml-es polietilén poharakban, 50 ml oldattérfogattal végeztük. A vizsgálat időtartama alatt az oldatokat rezgő keverővel tartottuk állandóan mozgásban. A kiindulási oldat össz-aktivitása mindegyik esetben $2,5 \cdot 10^{-1} \mu \text{C}$ volt.

A vizsgálatokat háromféle hőmérsékleten: 20°C -on, 35°C -on és 45°C -on végeztük, kivéve az ezüst(III)-oxidot, amelyből csupán kis mennyiség állt rendelkezésünkre, és ezért csak 20°C -on vizsgáltuk.

Az ezüstoxidok által felvett aktivitás értékét az oldat aktivitás-csökkenésének folyadékfázisban, merülő GM-csővel történő meghatározása után mértük. A mérési eredmények minden egyes esetben három párhuzamos mérés átlagát jelentik.

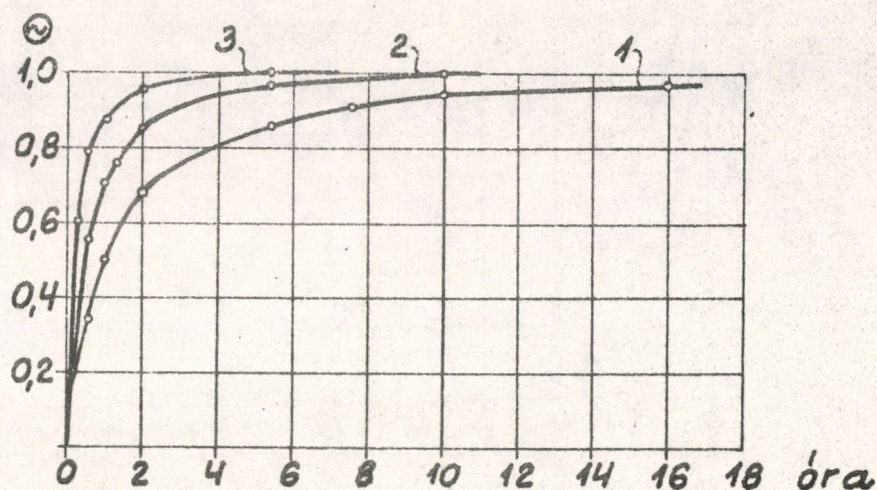
A vizsgálatokhoz használt ^{110}Ag izotópot az OAB Izotóp Intézetétől kaptuk. Az oldatok készítéséhez háromszor desztillált vizet, valamint p.a. minőségű ezüstnitrátot használtunk.

A vizsgálatok eredményeit az 1-11. ábrán mutatjuk be.

Az 1, 5. és 9. ábra a háromféle ezüstoxid esetében a megkötött aktivitás és az egyensúlyi helyzetnek megfelelő aktivitás hányadosát (Θ) mutatja az idő függvényében, különböző hőmérsékleteken.

Mindhárom ábrán az oldat aktivitásának kezdeti gyors csökkenését, majd a görbe ellaposodását figyelhetjük meg. A kicserélődés sebessége minegyik esetben nő az oldat hőmérsékletének növelésével. Azonos hőmérsékletet véve alapul, az egyensúlyi helyzet eléréséhez szükséges idő az ezüst(II)-oxid esetében a legrövidebb, bár ilyen téren nem mutatkozott jelentős különbség az egyes ezüstoxid-fajták között. Ez egyébként összhangban áll az ezüstoxidok fajlagos felület-

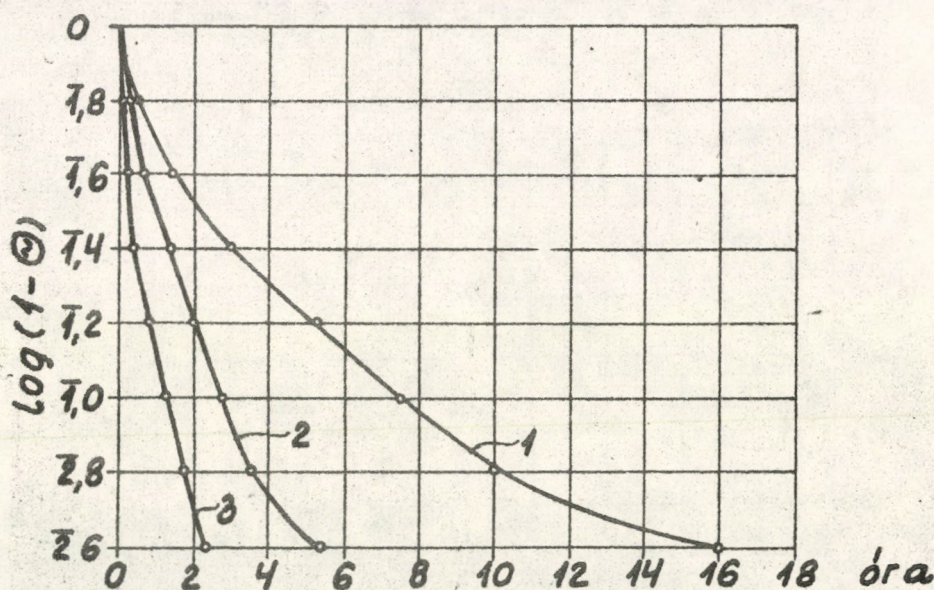
meghatározása során nyert eredményekkel, ^{*/} amelyek szerint az ezüst(II)-oxid fajlagos felülete a legnagyobb és az ezüst(III)-oxidé a legkisebb a háromféle oxid közül.



1. ábra

A megkötött aktivitás és az egyensúlyi helyzetnek megfelelő aktivitás hányadosának (Θ) változása különböző hőmérsékleteken az idő függvényében, ezüst(I)-oxid esetében.

1: 20 C°-on. 2: 35 C°-on. 3: 45 C°-on.

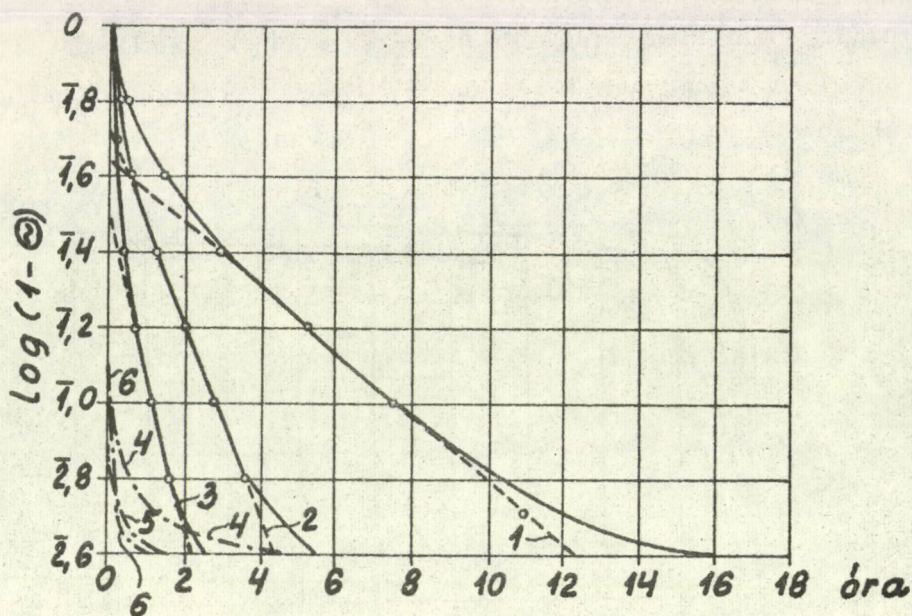


2. ábra

A kicserélődési folyamat $\log(1-\Theta)$ -t diagramban ábrázolva különböző hőmérsékleteken, ezüst(I)-oxid esetében.

1: 20 C°-on. 2: 35 C°-on. 3: 45 C°-on.

^{*/} Köszönetemet tolmácsolom Király János tud. munkatársnak e méréseknek kripton-adszorpció módszerrel való elvégzéséért.



3. ábra

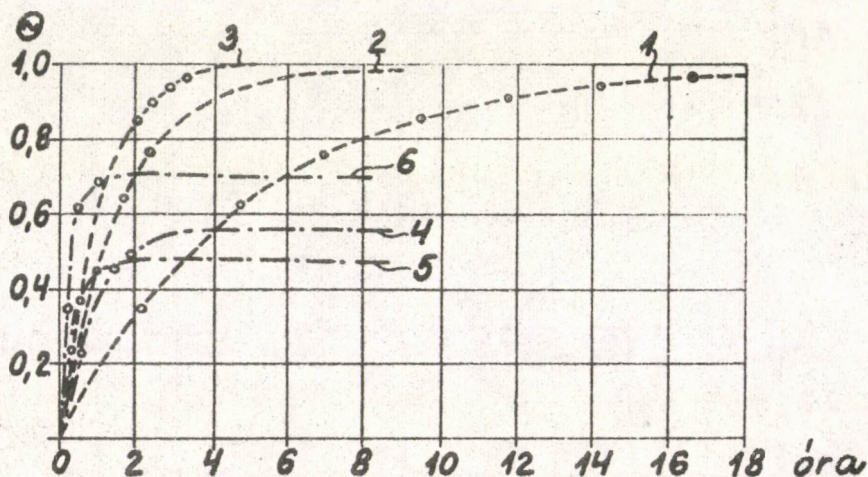
A $\log (1-\Theta)$ -t diagramban ábrázolt kicserélődési folyamat felbontása részfolyamatokra ezüst(I)-oxid esetében.

Folytonos vonal: teljes folyamat.

Szaggatott vonal: első részfolyamat.

Eredményvonal: második részfolyamat.

1 és 4: 20 C°-on. 2 és 5: 35 C°-on. 3 és 6: 45 C°-on.



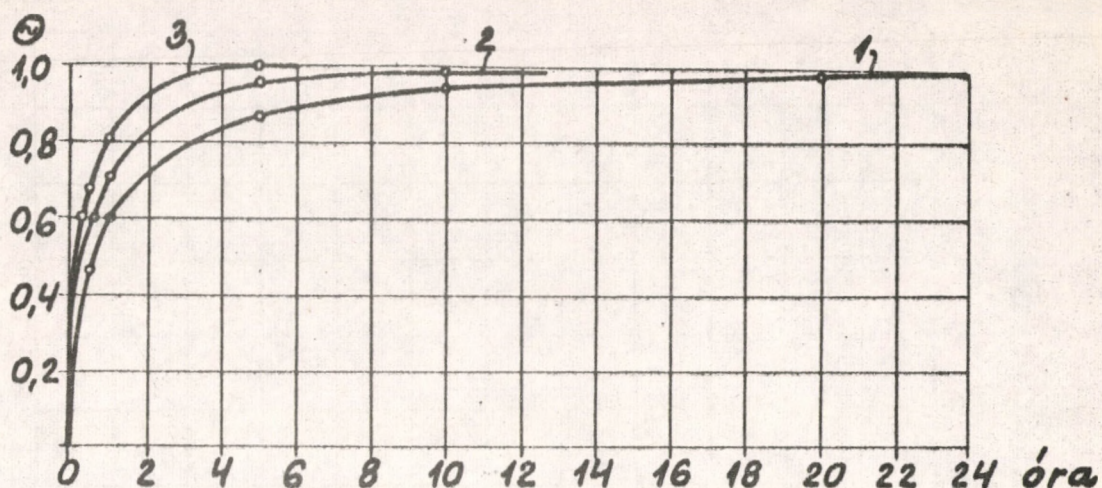
4. ábra

A kicserélődési folyamat első és második szakaszának megfelelő görbék lefutása Θ -t diagramban ábrázolva ezüst(I)-oxid esetében.

Szaggatott vonal: első részfolyamat.

Eredményvonal: második részfolyamat.

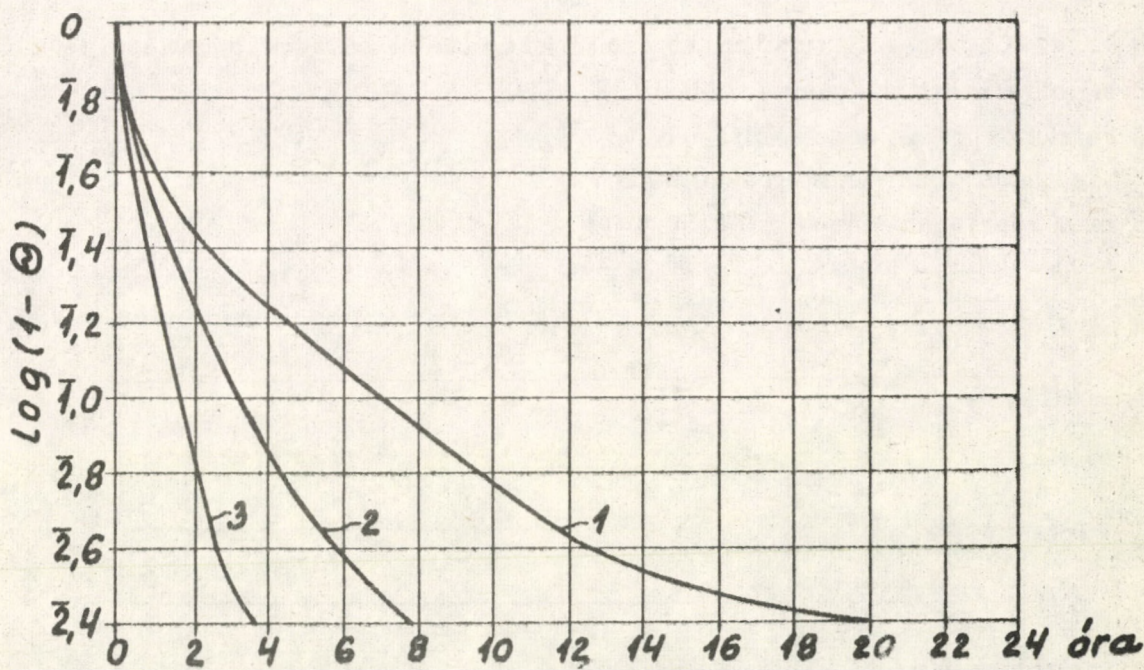
1 és 4: 20 C°-on. 2 és 5: 35 C°-on. 3 és 6: 45 C°-on.



5. ábra

A megkötött aktivitása és az egyensúlyi helyzetnek megfelelő aktivitása hányadosának (Θ) változása különböző hőmérsékleteken az idő függvényében, ezüst(II)-oxid esetében.

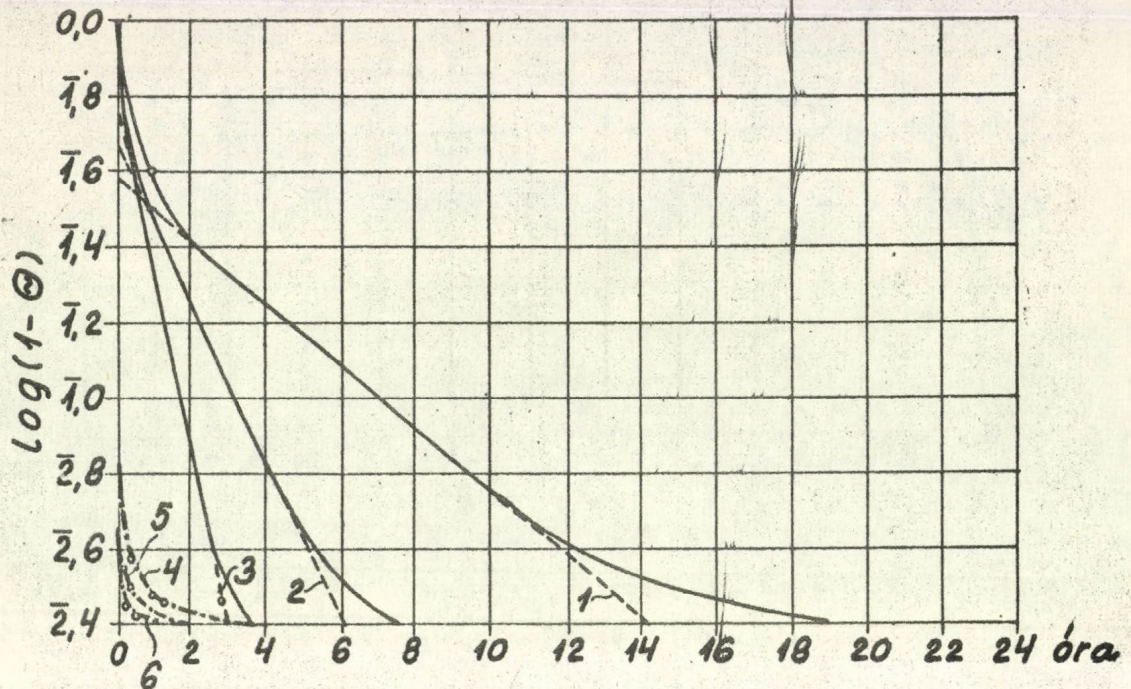
1: 20 °C-on, 2: 35 °C-on, 3: 45 °C-on.



6. ábra

A kicserélődési folyamat $\log(1-\Theta)$ -t diagramban ábrázolva különböző hőmérsékleteken, ezüst(II)-oxid esetében.

1: 20 °C-on, 2: 35 °C-on, 3: 45 °C-on.



7. ábra

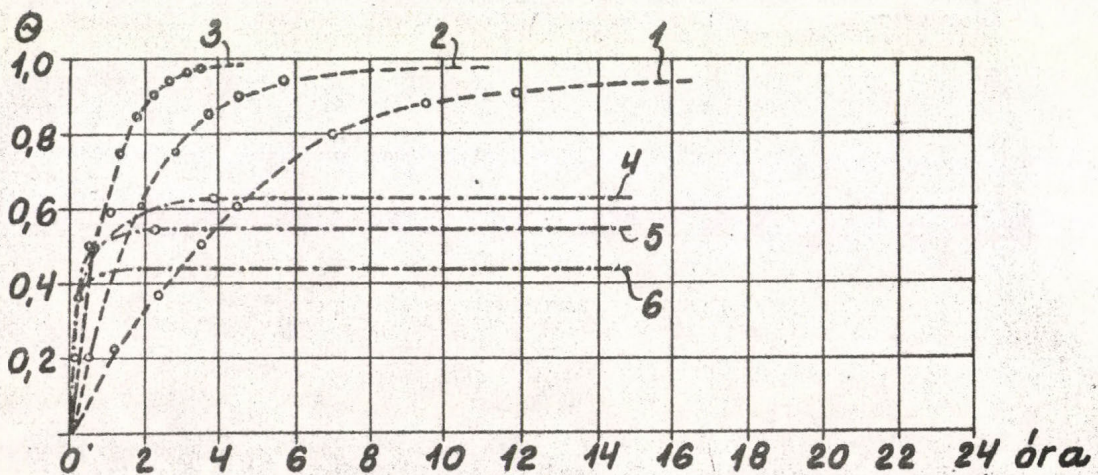
A $\log(1-\Theta)$ -t diagramban ábrázolt kicserélődési folyamat felbontása részfolyamatokra ezüst(II)-oxid esetében.

Folytonos vonal: teljes folyamat.

Szaggatott vonal: első részfolyamat.

Eredményvonal: második részfolyamat.

1 és 4: 20 C°-on, 2 és 5: 35 C°-on, 3 és 6: 45 C°-on.



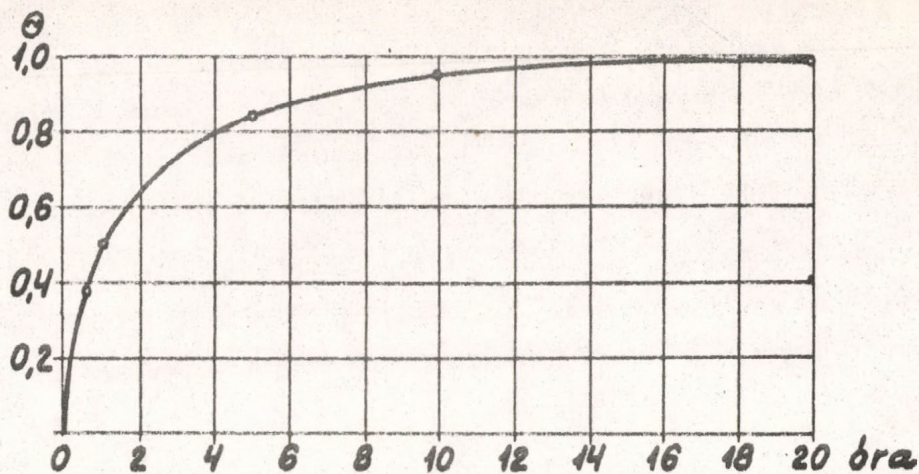
8. ábra

A kicserélődési folyamat első és második szakaszának megfelelő görbék lefutása Θ -t diagramban ábrázolva ezüst(II)-oxid esetében.

Szaggatott vonal: első részfolyamat.

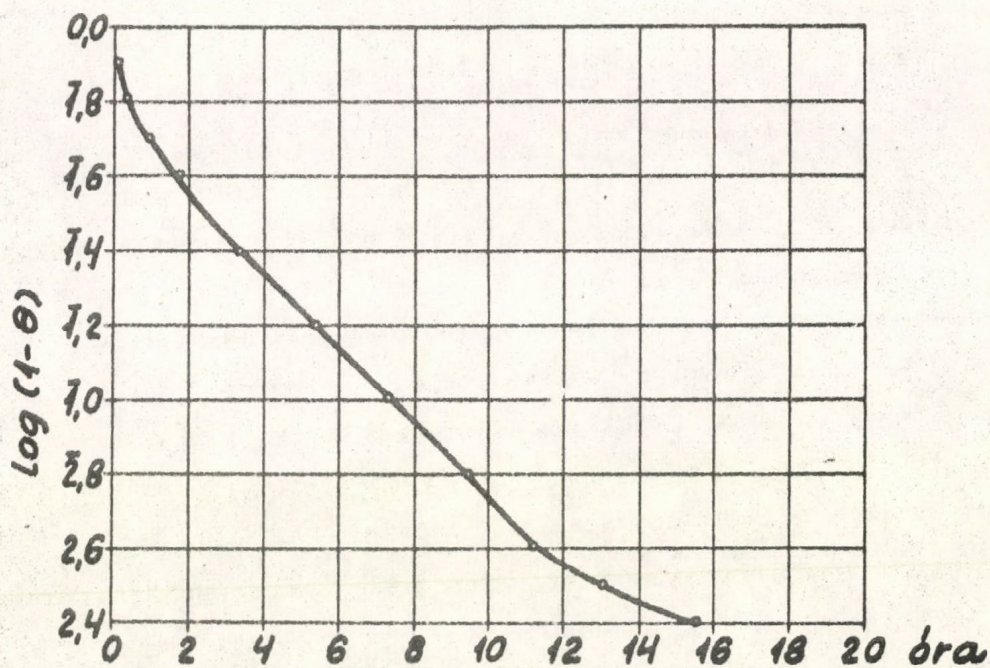
Eredményvonal: második részfolyamat.

1 és 4: 20 C°-on, 2 és 5: 35 C°-on, 3 és 6: 45 C°-on.



9. ábra

A megkötött aktivitás és az egyensúlyi helyzetnek megfelelő aktivitás hányadosának (Θ) változása 20 C° hőmérsékleten az idő függvényében, ezüst(III)-oxid esetében.



10. ábra

A kicserélődési folyamat $\log(1-\Theta)$ -t diagramban ábrázolva 20 C° hőmérsékleten, ezüst(III)-oxid esetében.

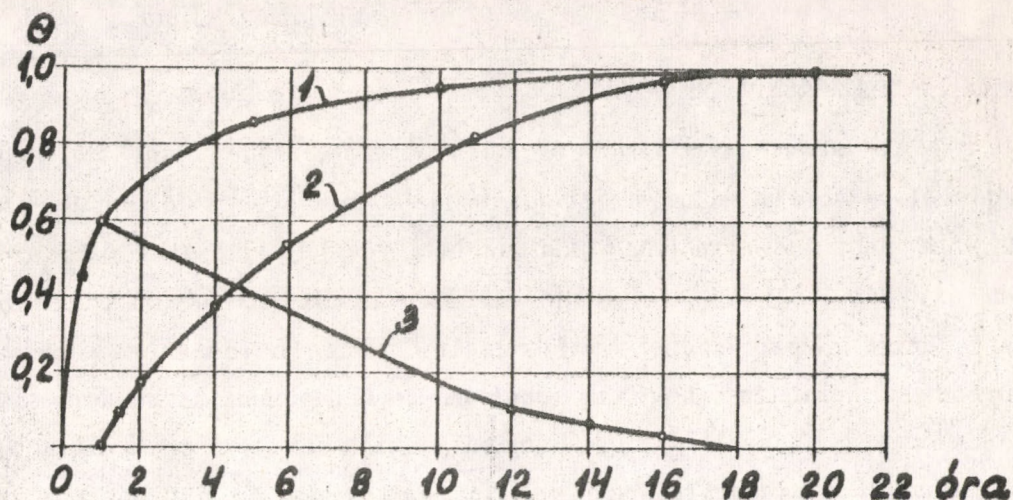
A 2., 6. és 10. ábrán $\log(1-\Theta)$ értékeit ábrázoltuk az idő függvényében. Az így kapott görbék közül a 20° -os és a 35° -os görbék három, a 45° -os görbék pedig két egyenes szakaszból állnak, ami arra enged következtetni, hogy a végbemenő folyamat több, egymástól jól elkülöníthető részfolyamatra bontható.

A részfolyamatok jellegének közelebbi felderítése érdekében a 3. és 7. ábrán a kezdeti, gyors szakasznak megfelelő görbéket mutatjuk be, amelyeket úgy kaptunk, hogy a teljes görbéből levontuk a második egyenes szakasznak megfelelő értékeket.

A 4. és 8. ábrán a folyamat első és második szakaszának megfelelő görbéket ismét Θ -t diagramban ábrázoltuk. Az ezüst(I)-oxid esetében a folyamat kezdeti szakaszának megfelelő görbék hőfok-düggése részben, az ezüst(II)-oxid esetében kapott hasonló görbék hőfok-függése pedig mindhárom hőmérsékleten fordított, mint a folyamat második szakaszának megfelelő görbéké. Az ezüst(II)-oxid esetében tehát a folyamat kezdeti szakaszára vonatkozó görbéknek megfelelő Θ értékek annál nagyobbak, minél alacsonyabb a hőmérséklet, bár a reakció sebessége a hőmérséklettel mindegyik esetben nő.

Az ezüst(II)-oxid kicserélődési reakcióját $\log(1-\Theta)$ -t diagramban bemutató 6. ábrán láthatjuk, hogy 20°C -on a reakció első szakasza kb. 60 perc alatt játszódik le. Ezt figyelembe véve, a folyamatot lejátszottuk olyan módon is, hogy a reakciót izotóp hozzáadása nélkül, 10^{-3} n AgNO_3 oldatban indítottuk, és csak 60 perc eltelte után adtuk hozzá a ^{110}Ag izotópot. Az így kapott eredményt a 11. ábra 2-es görbéje mutatja. Ha a végig izotóppal végzett kísérlet görbéjéből (11. ábra, 1-es görbe) levonjuk a 2-es görbének megfelelő értékeket, a 3-as görbét kapjuk, amelynek hosszú szakasza (1 óra és 11 óra között) egyenes. Ebből arra lehet következtetni, hogy a fajlagos aktivitások kiegyenlítődését eredményező folyamatok mindkét esetben azonosak.

A 3-as görbe elég erősen jobbfelé lejtő jellege arra mutat, hogy a 2-es reakció jóval gyorsabban játszódik le, mint az 1-es görbének megfelelő folyamat. Ennek nyilván az a magyarázata, hogy az izotóp hozzáadása akkor történt, amikor az 1-es esetben Θ értéke megközelítőleg elérte a 0,6-ot, és így a kicserélődési reakció már lassabb volt, mint a 2-es esetben, amikor az izotóp hozzáadása pillanatában, vagyis a reakció kezdete után 1 órával a két fázis között ugyanakkora az aktivitás-különbség, mint az 1-es esetben a reakció elindításakor. A 2-es esetben tehát nagyobb az aktivitásfelvételi reakció sebessége, s idővel ez csökken lényegileg az 1-es esetben tapasztalt értékre.



11. Ábra

A kicserélődési folyamat Θ -t diagramban ábrázolva, 20°C hőmérsékleten, eltérő időpontokban végzett izotóp-hozzáadás mellett, ezüst(II)-oxid esetében,
 1; 60 perc eltelle után történt izotóp-hozzáadás esetén kapott görbe,
 2; 60 perc eltelle után történt izotóp-hozzáadás esetén kapott görbe,
 3; A 2-es görbének az 1-es görbéből való levonása után kapott görbe.

A kicserélődési reakció két szakaszának további elkülönítése céljából meghatároztuk az egyes részfolyamatok felezési idejét, ennek alapján pedig a sebességi állandókat, majd az aktiválási energiákat olyan módon, hogy a sebességi állandókat $1/T$ függvényében ábráztuk. A kapott eredményeket az I. táblázatban adjuk meg.

I. táblázat

Anyag	Aktiválási energia	
	I. szakasz	II. szakasz
Ag_2O	8,0 kcal	11,0 kcal
AgO	5,2 "	12,3 "

Az így meghatározott aktiválási energia értékek 5,2 kcal és 12,3 kcal közé esnek, vagyis megfelelnek a vizes közegben végbemenő heterogén reakciók aktiválási energia értékeinek.

A kísérleti eredmények értékelése

Az ismertett kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy a kicserélődési reakció mindhárom ezüstoxid esetében több részfolyamatból tevődik össze. Az első, adszorpciónak tulajdonítható részfolyamat gyors, és a két fázis közötti aktivitás-kiegyenlítődést segíti elő. A második részfolyamat lassabb, és teljessé teszi a kicserélődést. A folyamatnak ebben a részében a kicserélődést lassítja az a körülmény, hogy az ionoknak át kell jutniuk a kezdeti adszorbeált rétegen. King és Levy [7] megállapítása szerint ebben a szakaszban a szilárd fázis rácsának belsejébe irányuló diffúzió szabja meg az aktivitásfelvételi reakció sebességét.

A heterogén izotópcseré folyamatában ezenkívül szerepet játszik még a felületi atomok oldódása, ill. a felületen új ionok beépülése az oxid-rácsba. Ezek a folyamatok befolyásolják egymást, szuperponálódnak és végül egyensúlyba jutnak.

Mint hogy az ezüstoxidok fajlagos felülete, ill. adszorbeálóképessége összefüggésben van a kristálykémiail felépítéssel, az adszorbeálóképességgel kapcsolatos adatok - a külön végzett fajlagos felületmeghatározás eredményeivel együtt - az ezüst(III)-oxid szerkezetvizsgálatainál is felhasználhatóknak látszanak.

Köszönetemet tolmácsolom Kerepes Rezső kollégámnak a mérések során nyújtott odaadó segítségéért.

Summary

In a silver nitrate solution containing ^{110}Ag ions the degree of activity picked up by silver oxides of three different valencies as well as the processes taking place at the limiting surfaces have been investigated. By the aid of $\log(1-\Theta)$ -t diagrams, the exchange reaction was divided into several partial processes. It has been stated that the temperature dependence of the first, quick partial process due to adsorption is opposite to that of the second, slower partial process. The first process promotes the equalization of the activities between the two phases while the second process completes the exchange.

Irodalom

1. Gerischer, H. és Vielstich, W.: Z. Elektrochem., 56, 380 (1952).
2. Gerischer, H. és Tischer, R. P.: ibid., 58, 819 (1954).
3. King, C. V. és Simonsen, A. M.: J. Electrochem. Soc., 104, 194 (1957).
4. Imre, L.: Z. physik. Chem., 177, 409 (1936).
5. Imre, L.: Kolloid Zeitschr., 87, 12 (1939).
6. Palágyi, T.: MTA KKKI Közl. No. 6. (1962).
7. King, C.V. és Levy, B.: J. Phys. Chem., 59, 910 (1955).

Érkezett 1962. április 16.

KKKI Közl. 8. sz. 1963.

MŰANYAGBA ÁGYAZOTT FURT LYUKAS SZCINTILLÁTOR VIZSGÁLATA PONTSZERŰ SUGÁRFORRÁSSAL ÉS RADIOAKTIV FOLYADÉKKAL

Vasvári Gábor

Összefoglalás

Vizsgálatokat végeztünk «furt lyukas» műanyagba ágyazott szcintillátor detektálási tulajdonságainak megállapítására. A vizsgálatokat ^{60}Co és ^{134}Cs pontszerű sugárforrás, valamint ^{131}I radioaktív folyadék γ -sugaraival végeztük. Kismértük a szcintillátor háttérét és megoldást kerestünk a háttér csökkentésére. Megállapítottuk a szcintillátor detektálási összhatásfokát mindhárom izotóp esetében. Vizsgálatokat folytattunk annak megállapítására is, hogy milyen befolyással van a hatásfokra és a jel/zaj viszonyra a sugárforrásnak a furt lyuk aljától mért távolsága, illetve a nagyfeszültség változtatása. A vizsgálatokhoz Du Mont 6292 fotoelektronsokszorozót és 512-es alóosztásúvá és 20 mV-os bemenő érzékenysévé átalakított EMG «Utility Scaler»-t használtunk.

Műanyagba ágyazott szcintillátorokkal kapcsolatos kutatásaink során készítettünk olyan, nagyméretű szcintillátorokat, melyek alkalmasak voltak arra, hogy a mérendő preparátumot belsejükbe helyezzük. Ezt az ún. furt lyukas szcintillátort 70 mm átmérőjű és 100 mm hosszú henger alakjában használtuk, a furt lyuk 17 mm átmérőjű volt és 80 mm mélyen nyúlt be a szcintillátorba. A szcintillátor anyaga polisztirol, melybe terfonilt és POPOP-ot polimerizáltunk be katalizátor nélkül, tisztán termikus polimerizációval. A szcintillátor-henger palástját, felső síklapját és a furt lyuk felületét titándioxid bevonattal fehérítettük a fényvisszaverés megjavítása céljából. A szcintillátor Du Mont 6292 elektronsokszorozó csőhöz csatlakozott és az egész a feszültség-osztóval és katód-followerrel együtt fémházban foglalt helyet. A fémházat hűtés ill. temperálás céljából kettős falúra készítettük és a köpenyben temperáló folyadékot - csapviz - cirkuláltattunk. A furt lyukat 0,3 mm falvastagságú rézhengerrel béleltük ki. A detektort, ill. a szcintillátort 25 mm vastag ólomköpennyel vettük körül, ennek szükségességére később még visszatérünk. A detektorból kapott elektromos impulzusokat 512-es alóosztásúvá és 20 mV-os bemenő érzékenysévé átalakított EMG «Utility Scaler»-rel számoltuk. A furt lyuk mérete lehetővé tette, hogy radioaktív folyadékokat normál 160x16-os kémcsövekben mérjünk, maximum 10 ml mennyiségben.

A szcintillátor tulajdonságainak vizsgálatát ^{60}Co , ^{134}Cs , ^{131}I izotópokkal végeztük el. A ^{134}Cs -ot azért választottuk, mert γ -sugárzásának energiája aránylag jól megközelíti a ^{131}I γ -sugárzásának energiáját.

Vizsgálatainkat a háttér kimérésével kezdtük. Tekintettel arra, hogy szóba került a vér radio-jód-tartalmának mérése is, az itt várható kis aktivitások miatt igyekeztünk az elektronsokszorozó-cső erősítését a lehetőség határáig kihasználni, ezért összes méréseinket a nagyfeszültséget 1200 V-tól 1600 V-ig változtatva végeztük. Fentiek előrebocsátása után az alábbi táblázatban foglaljuk össze a háttérmérések eredményét.

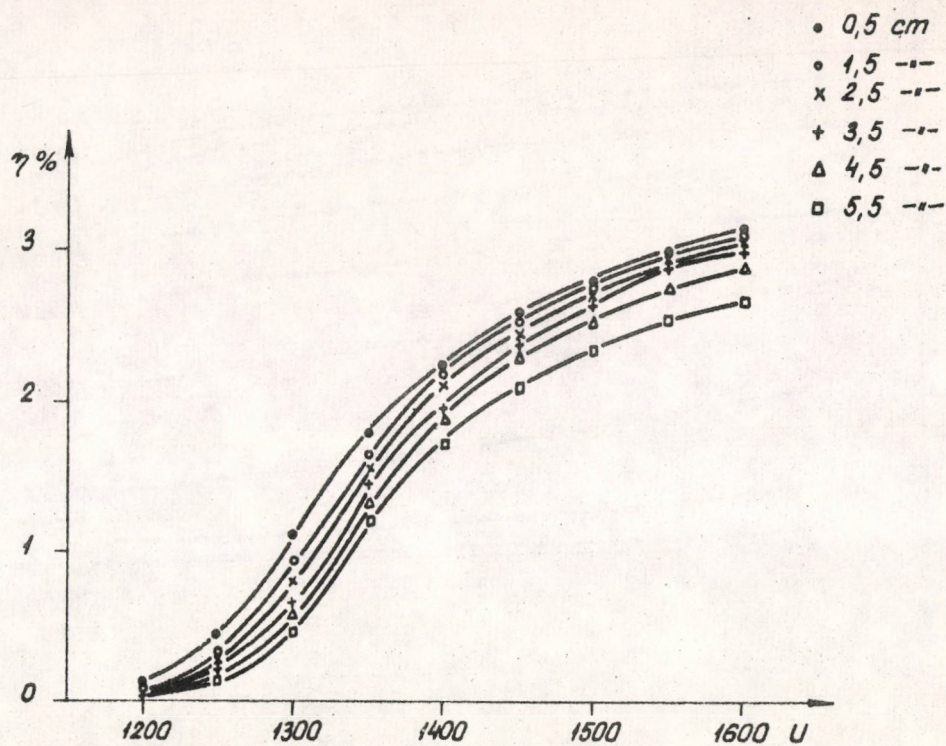
1. táblázat

Nagyfeszültség /V/	1200	1250	1300	1350	1400	1450	1500	1550	1600
Háttér ólomárnyékolás nélkül	197	365	718	1112	1550	1969	2436	2896	3715
Háttér ólomárnyékolással	110	161	240	365	458	570	701	839	1157

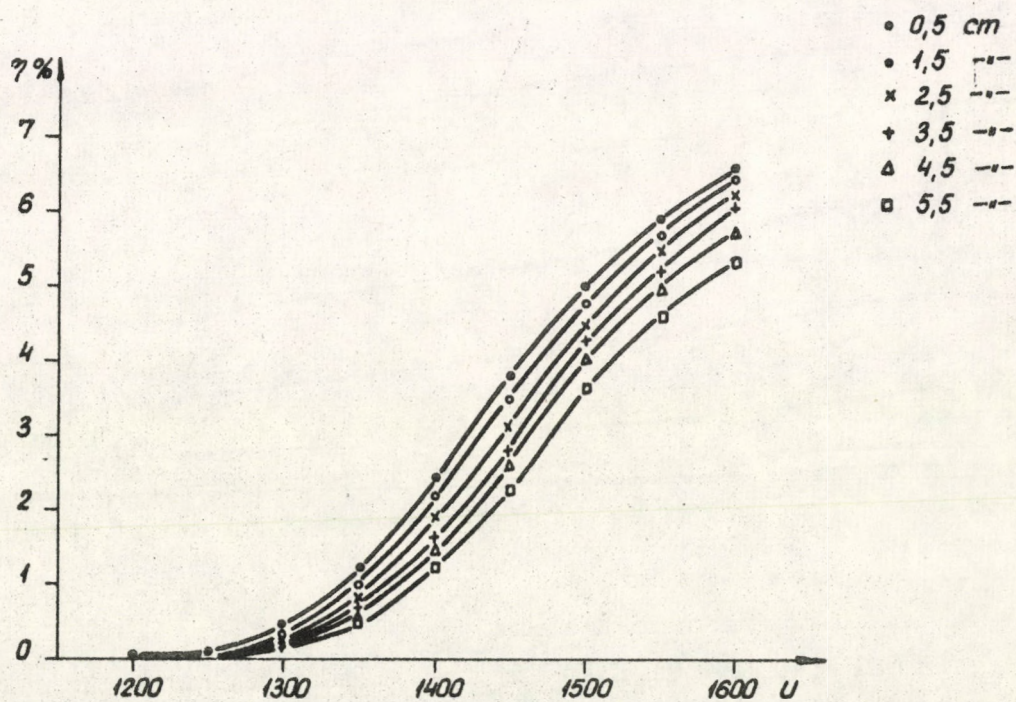
Mint látható, a csupaszon felállított detektor háttére a feszültség emelésével oly rohamosan nő, hogy kis aktivitások mérését - megfelelő pontossággal - lehetetlenné teszi. Ezért alkalmaztuk a bevezetőben említett 25 mm-es ólomárnyékolást, mely - mint az 1. táblázat második sorában látható - igen nagy mértékben csökkentette a háttérrel. Ez az eredmény várható volt, mert a detektor háttére két részből tevődik össze. Az egyik rész az elektronsokszorozó un. sötétzaja, mely független a szcintillátortól és főleg a fotokatód hőmérsékletének függvénye, a másik rész a környezet sugárzásától származik és igen erősen nő a szcintillátor térfogatának növekedésével. Minthogy az itt alkalmazott szcintillátor térfogata 360 ml, feltétlenül indokolt az ólomárnyékolás használata.

Tárgyalás

A ^{60}Co és ^{134}Cs sugárforrással végzett mérések kiértékeléséhez vizsgáljuk meg az alábbi diagramokat:

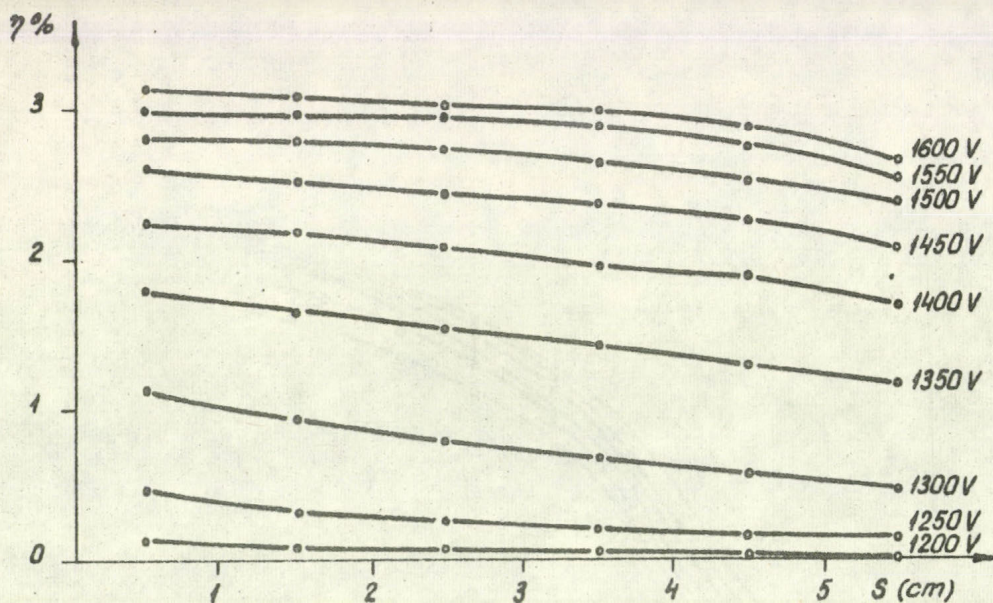


1/a ábra

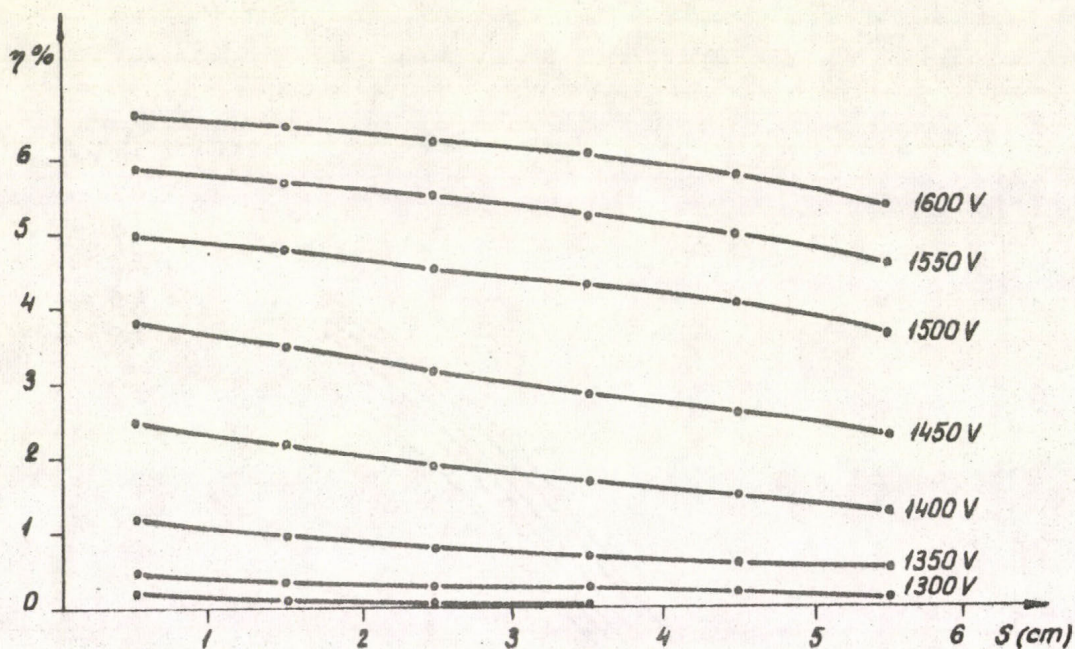


1/b ábra

Hatásfok változása a nagyfeszültség függvényében a furt lyuk aljától mért különböző távolságokban. a/ ^{60}Co ; b/ ^{134}Cs .



2/a ábra



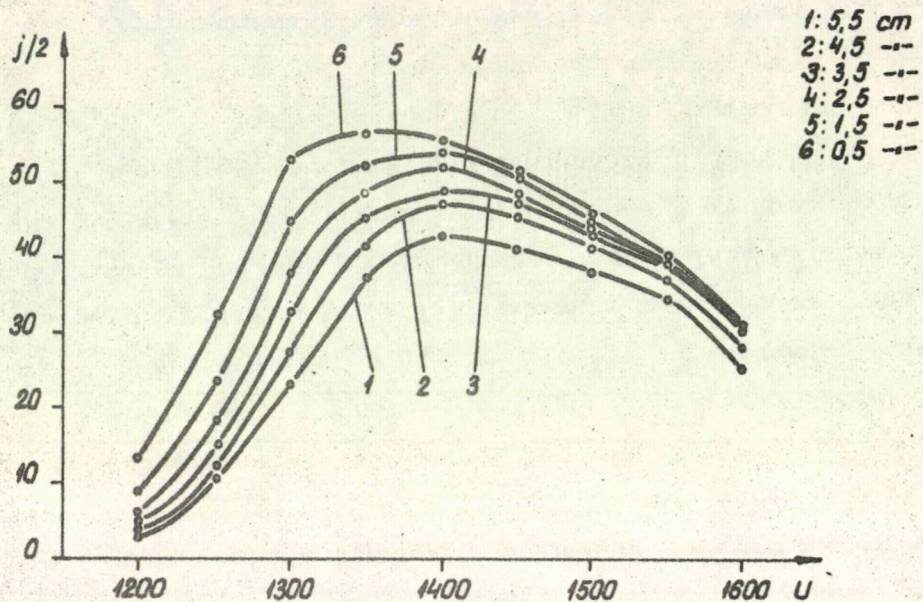
2/b ábra

Hatásfok a furt lyuk aljától mért távolság függvényében különböző nagyfeszültség értékeknél. a/ ^{60}Co ; b/ ^{134}Cs .

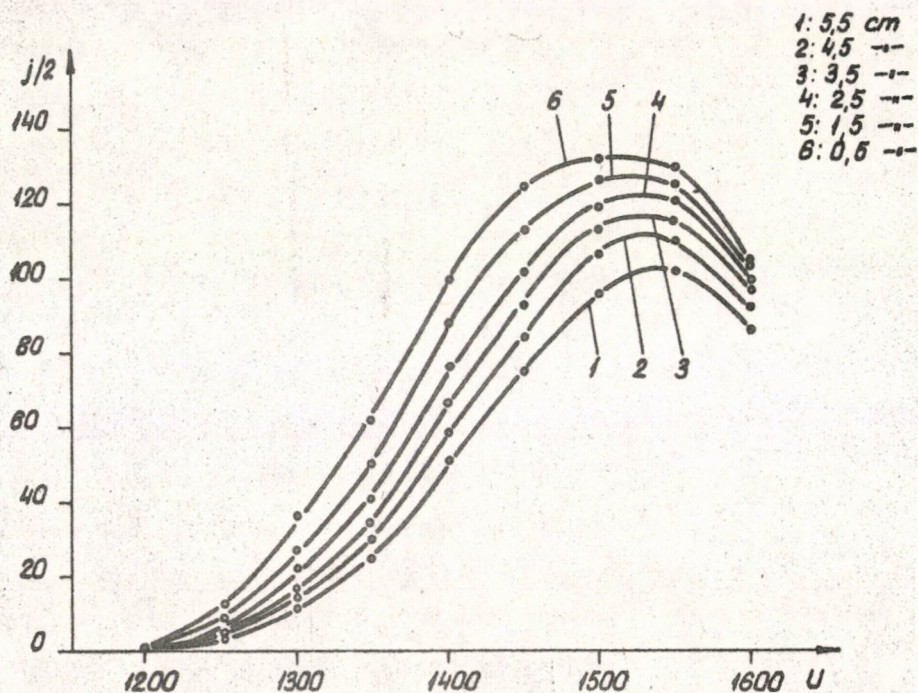
Az 1/a-b és 2/a-b görbeseregek összevetéséből az tűnik ki, hogy a görbék általános lefutása minőségi eltérést nem mutat ^{60}Co ill. ^{134}Cs esetében. Mennyiségi eltérések viszont már mutatkoznak. Elsősorban abban, hogy ^{60}Co -nál mutatott maximális hatások 3 %, míg ugyanez a maximum ^{134}Cs esetében eléri a 6 %-ot. Ennek oka elsősorban abban keresendő, hogy a ^{60}Co fotocsucsai 1,1 ill. 1,3 MeV energiájúak, míg a ^{134}Cs fotocsucsai kb. 0,7 MeV táján vannak. Ez azt is jelenti, hogy a szcintillátor nem egyforma mértékben abszorbeálja a két forrásból származó γ -sugárzást. A hatásokok abszolút értékeire vonatkozólag meg kell jegyezni, hogy azok a sugárforrások Curie-ben kifejezett erősségéből vannak számítva, számos elhanyagolással. Így pl. figyelmen kívül hagytuk, hogy a furt lyukon a sugárzásnak kb. 5 %-a megszökhet. Ugyancsak nem vettük tekintetbe azt sem, hogy a fent említett fotocsucs-energiák különbözősége miatt a szcintillátor a ^{60}Co γ -sugárzásának kb. 18 %-át, a ^{134}Cs sugárzásának kb. 22 %-át nyeli el. A szcintillátor csak γ -sugárzást mér, a β -sugárzást a köpenyanyag elnyeli. A 18 ill. 22 %-os abszorpció egyáltalán nem indokolja a hatásokok közötti kétszeres viszonyt. Ez csak azzal magyarázható, hogy 0,7 MeV körüli γ -energiáknál a szcintillátor konverziós hatásfoka sokkal jobb, mint 1 MeV fölött.

A 2/a és 2/b ábrák azt mutatják, hogyan változik a hatások, ha a pontszerű sugárforrást a furt lyuk aljától számított különböző távolságokban helyezük el és a nagyfeszültséget állandó értéken tartjuk. Mint azt az elején említettem, a furt lyuk mélysége 80 mm. A diagramokból látható, hogy a pontszerű sugárforrás mélységét 0,5 - 5,5 cm között változtatva, mind ^{60}Co , mind ^{134}Cs esetében a hatások csökkenése kb. 20 rel.%. Emellett észrevehető az is, hogy főleg nagyobb feszültségek esetén 3,5 cm-től felfelé gyorsul a hatások csökkenése. Ez várható is, mert míg a furt lyuk alján megvan a kb. 4π térszög, a furt lyuk felső szélén ez lecsökken 2π -re és a csökkenés legnagyobb része az 5-8 cm-es részre esik. Ebből az a következtetés is levonható, hogy pontszerű sugárforrás esetén a furt lyuk aljától mért 0,5 - 3,5 cm távolságban dolgozva aránylag könnyen lehet a mérés geometriáját reprodukálni, mert 2-3 mm-es eltérés a hatásokban csak 2 - 3 rel. % változást okoz. Figyelembe kell venni azonban azt, hogy az elején leírt mérőberendezés esetén ^{60}Co mérésénél csak 1450 V, ^{134}Cs esetében pedig csak 1550 V felett érvényes a fenti megállapítás, mert ez alatti feszültségeknél az elektronsokszorozó cső erősítése kevés ahhoz, hogy a fotokatódtól távolabb keletkező fényimpulzusok megfelelő nagy amplitúdójú elektromos impulzust hozzanak létre. Ennek következtében kisebb feszültségeknél a hatások erőbben változik - nő ill. csökken - a furt lyuk aljától mért távolsággal.

A 3/a és 3/b ábra a jel/zaj viszony alakulását mutatja a nagyfeszültség függvényében, míg a 4/a ill. 4/b ábra ugyanezt mutatja a furt lyuk aljától mért távolság függvényében, ^{60}Co ill. ^{134}Cs esetében.

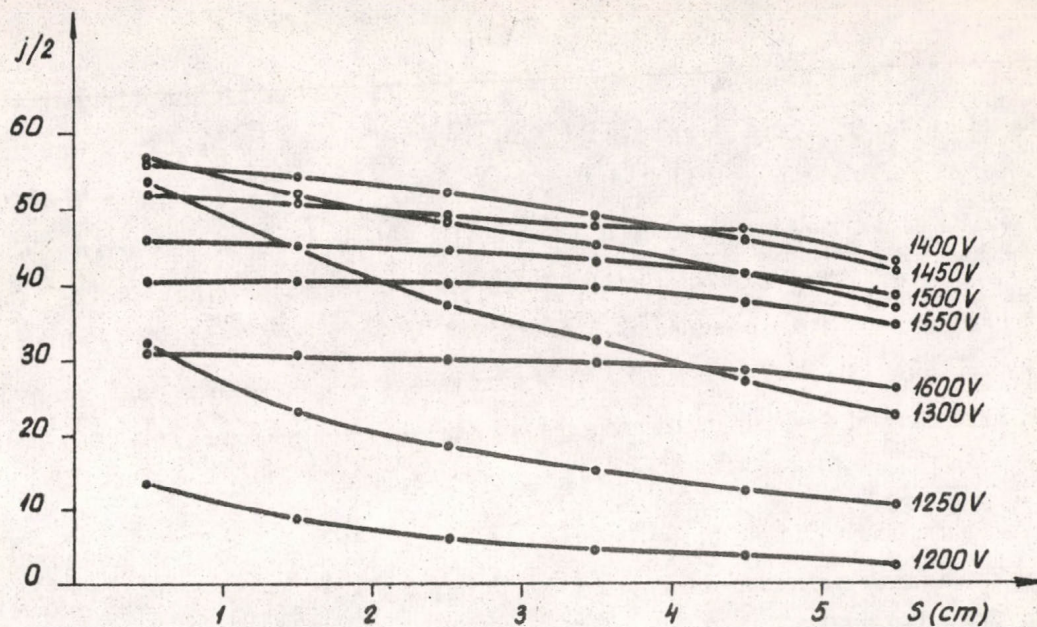


3/a ábra

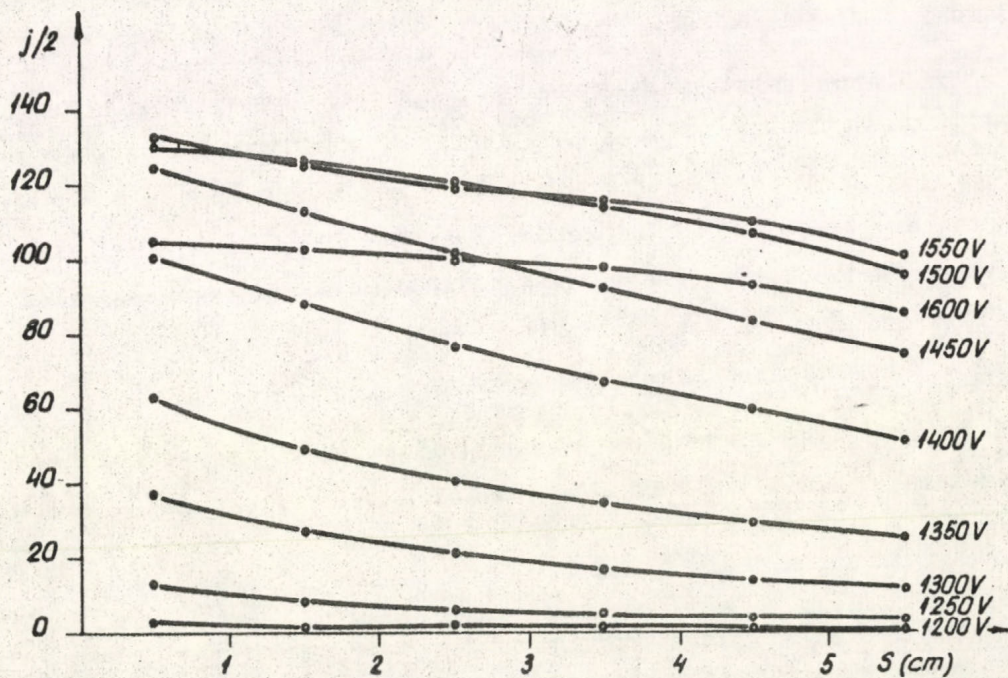


3/b ábra

A jel/zaj viszony változása a nagyfeszültség függvényében, a furt lyuk aljától mért különböző távolságban. a/ ^{60}Co ; b/ ^{134}Cs .



4/a ábra



4/b ábra

A jel/zaj viszony alakulása a furt lyuk aljától mért távolság függvényében különböző nagyfeszültség értékeknél. a/ ^{60}Co ; b/ ^{134}Cs .

A jel/zaj-nagyfeszültség görbék jól kifejezett maximumot mutatnak függetlenül attól, hogy a furt lyuk aljától milyen távolságban vagyunk. A maximum ^{60}Co esetében (3/a ábra) 1350-1400 V-nál, míg ^{134}Cs esetében (3/b ábra) 1500-1550 V-nál van. Ez érthetően következik abból, hogy a ^{60}Co 1,1 ill. 1,3 MeV-os γ -sugárzását a szcintillátor olyan amplitudóju fényimpulzusokká alakítja át, melyeket az elektronsokszorozó 1350-1400 V-os nagyfeszültség mellett maximális mértékben lát. A feszültség további növelése éppen ezért csak igen kevés további hasznos jelet szolgáltat, ugyanakkor az elektronsokszorozó-cső sötétzaja jelentős mértékben nő és ez a jel/zaj viszony romlását okozza.

Ugyanez a jelenség természetesen megvan a ^{134}Cs -nál is, de tekintettel arra, hogy a γ -sugarak fotocsucsa kb. 0,7 MeV-nál vannak, a szcintillátorban keletkező fényimpulzusok kisebbek és ezért az elektronsokszorozó-cső csak nagyobb erősítésnél tudja a maximális mennyiséget megszámlálni. Az ehhez tartozó feszültség az előbb említett 1500-1550 V. Természetesen itt is fennáll az, hogy a feszültség további emelése csak igen kevés további hasznos jelet szolgáltat, ugyanakkor az elektronsokszorozó-cső sötétzaja jelentős mértékben emelkedik és ez a jel/zaj viszony romlását okozza.

Az állandó nagyfeszültség mellett a furt lyuk aljától mért távolság függvényében felvett görbék (4/a és 4/b ábra) jól mutatják az előzőekben említett maximumokat és egyben azt is bizonyítják, hogy a maximum-jelenség a szcintillátor - elektronsokszorozó-cső kettős rendszer együttműködésének következménye. Ennek folytán a jel/zaj viszony igen erősen változik a nagyfeszültséggel és a maximum környezetében csak aránylag kis mértékben változik a furt lyuk aljától mért távolság változtatásával (tér szögváltozás).

A furt lyukas szcintillátor orvosi alkalmazásával kapcsolatban végeztünk méréseket ^{131}I vizes oldatával is. A mérési eredményeket az alábbi táblázat tartalmazza:

2. táblázat

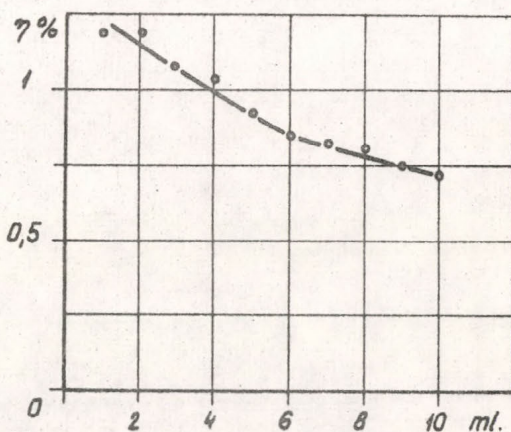
U=1600 V térf./ml/	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Háttér: cpm.	266	530	721	910	1005	1132	1265	1439	1497	1592
10,5 cpm %	1,2	1,19	1,08	1,02	0,91	0,85	0,81	0,81	0,75	0,72

A méréseket 1600 V-on végeztük, mert a ^{60}Co ill. ^{134}Cs mérésénél szerzett tapasztalatok alapján kisebb feszültségeknél nem várhattunk megfelelő eredményt, tekintve, hogy a ^{131}I fotocsucsa 0,36 MeV körül van. A határfok 0,7 - 1,2 %

között változik annak ellenére, hogy a számítások szerint a szcintillátor a bejövő γ -sugárzásnak kb. 30 %-át abszorbeálja. Valószínű azonban, hogy ilyen kis energiájú fotocsucsból származó fényimpulzusok detektálásához nagyobb elektronsokszorozó erősítésre van szükség, azonban ez a sőtétzaj erős növekedését is magával hozná.

Igen figyelemreméltó azonban az 5. ábra, mely úgy készült, hogy 10 m μ C/ml ^{131}I -tartalmu törzsoldatból 1-1 ml-t mértünk be mindig a kémcsőbe.

Ha az ábrán látható görbét összevetjük a 2/a ill. 2/b ábrával, nagyfokú hasonlatosság látható az azokon lévő, kis feszültségeknél felvett görbékkel. Mielőtt azonban további következtetéseket vonnánk le, meg kell említenünk, hogy ez esetben már nem beszélhetünk pontszerű sugárforrásról, hiszen jól definiált folyadéktérfogatunk van. Ez azzal a következménnyel jár, hogy a viszonyok bonyolultabbá válnak. A folyadéktérfogat növekedésekor az újabb ml-ekre vonatkozóan nemcsak a térszög csökken egyre nagyobb mértékben, hanem ugyanakkor az alul levő folyadékréteg vastagodása miatt erősen nő az aktív folyadék önabszorpciója is. Ez utóbbi a függőlegesen ill. közel függőlegesen haladó γ -sugárzás esetében jelentős.



5. ábra

A hatások változása a folyadéktérfogat függvényében állandó nagyfeszültségnél ^{131}I vizes oldatánál.

Aktivitás: 10 m μ C/ml.

A görbe vizsgálatából az is látható, hogy 6 ml-ig (ami megfelel az előzőekben említett 3,5 cm-nek) aránylag meredeken csökken a hatások - kb. 33 rel. %-ot - majd a csökkenés lapossá és közelítőleg lineárisvá válik. A görbe ilyen, lefutását feltevésünk szerint az okozza, hogy a növekvő folyadékmenyiség esetén fellépő térszög-csökkenéssel kombinált önabszorpció-növekedés mellett - mint azt már említettük - az 1600 V-nak megfelelő erősítés nem elegendő a kis energiájú fotocsucsból származó fényimpulzusok észlelésére.

Ennek következtében a fotokatódtól távolabb keletkező fényimpulzusok már nem számlálhatók meg. A jelenség pontos felderítésére és a számlálási határfok javítására vonatkozó vizsgálataink folyamatban vannak.

Érkezett 1963. január 8.

KKKI Közl. 8. sz. 1963.

